



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE AS Y METALES PESADOS EN UN
SISTEMA DE ROCAS CALIZAS UTILIZADO PARA EL TRATAMIENTO DE DRENAJE
ÁCIDO DE MINA DE ZIMAPÁN, HIDALGO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO**

PRESENTA

Miguel Ángel Rosales César



MÉXICO, CDMX.

2016

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Francisco Rojo Callejas
VOCAL:	Profesor: Patricia Díaz Arista
SECRETARIO:	Profesor: María Aurora Armienta Hernández
1er. SUPLENTE:	Profesor: Elizabeth Reyes López
2° SUPLENTE:	Profesor: Luis Alejandro Díaz Flores

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

INSTITUTO DE GEOFÍSICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ

SUSTENTANTE: MIGUEL ÁNGEL ROSALES CÉSAR

Agradecimientos

En primer lugar doy gracias a la Doctora María Aurora Armienta Hernández por abrirme las puertas del Laboratorio de Química Analítica, y permitir desarrollarme dentro del mismo y fuera de él; así como haberme demostrado la confianza que tiene en mi persona.

Agradezco a la Doctora María de Nuria Segovia Aguilar, por su apoyo brindado durante mi estancia en el Laboratorio de Química Analítica.

También agradezco a Alejandra Aguayo Ríos, Nora Elia Ceniceros Bombela y Olivia Cruz Ronquillo, por su valiosa ayuda en las determinaciones fisicoquímicas de las muestras, y por los consejos académicos y personales que me ofrecieron durante el desarrollo del proyecto.

Al Laboratorio de Geoquímica Isotópica (LUGIS) y al Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA), por permitirme utilizar sus equipos para la molienda de rocas y lixiviación de los jales respectivamente.

Doy gracias a María de Jesús González y a Antonio Salvador Sosa, compañeros y amigos del laboratorio, quienes me ayudaron siempre que lo requerí.

Agradezco al comité por aceptar ser parte del mismo y por tomarse el tiempo para revisar este trabajo y exponer las correcciones pertinentes, las cuales fueron mejoraron enormemente este trabajo.

Doy gracias a mis dos mejores amigos Ulises Jiménez Castillo y Alberto Fernández Alarcón, ya que sin su valiosa ayuda en todos los aspectos, me hubiera resultado casi imposible llegar hasta este punto.

Una vez más gracias a mi madre y mi familia, por su apoyo incondicional y por todo el amor que me dan día con día.

Y finalmente, gracias a cada una de las personas que me han inspirado y me motivan para ser cada día mejor, a cada una de las personas que fueron y son parte de mi vida y a cada una de las personas que amo.

“En la Ciencia, como en la vida, el fruto viene siempre
después del amor”

Santiago Ramón y Cajal

Índice

1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del problema	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Hipótesis	5
2. Antecedentes	6
2.1. Minería en México	6
2.2. Zimapán y Minería	8
2.3. Proceso de beneficio de minerales	10
2.4. Jales mineros en Zimapán	12
2.5. Drenaje ácido de mina	15
2.6. Tratamiento de drenaje ácido de mina	26
2.7. Fraccionamiento geoquímico (Extracción secuencial)	28
2.8. Espectroscopia de absorción atómica	31
3. Metodología	33
3.1. Muestreo de rocas calizas y jales mineros.	33
3.2. Tratamiento de rocas calizas	37
3.3. Tratamiento de los jales para la obtención del drenaje ácido de mina sintético	38
3.4. Determinación de propiedades químicas del lixiviado	38

3.5. Montaje del sistema para el tratamiento del DAM con las rocas calizas	40
3.6. Determinación de las propiedades químicas del lixiviado después de ser pasado a través de la columna	41
3.7. Extracción secuencial	41
3.7.1. Tratamiento de las muestras de roca	41
3.7.2. Fracción soluble	44
3.7.3. Fracción intercambiable	45
3.7.4. Fracción carbonatada	45
3.7.5. Fracción reducible (ligada a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn)	45
3.7.6. Fracción oxidable (ligada a materia orgánica y sulfuros)	46
3.7.7. Fracción residual	46
3.8. Digestión total de rocas calizas	48
3.9. Análisis de las muestras por absorción atómica	49
3.9.1. Determinación Zinc	49
3.9.2. Determinación Cadmio	50
3.9.3. Determinación Hierro	51
3.9.4. Determinación Arsénico	52
 4. Resultados	 54
4.1. Determinación edición de propiedades del drenaje ácido de mina sintético	54
4.2. Determinación de propiedades del drenaje ácido de mina sintético después del tratamiento con las rocas calizas	59

4.3. Fraccionamiento geoquímico	60
4.3.1. Zinc	61
4.3.2. Cadmio	65
4.3.3. Hierro	68
4.3.4. Arsénico	72
4.4. Digestión total	76
5. Discusión	77
Zinc	77
Cadmio	80
Hierro	81
Arsénico	82
6. Conclusiones	84
7. Bibliografía	87

Índice de figuras y tablas

Figuras

Figura 1. Mapa de ubicación geográfica de Zimapán (Enciclopedia de los Municipios y delegaciones de México). **Pág. 8.**

Figura 2. Esquema general del beneficio de minerales metálicos. **Pág. 12.**

Figura 3. Presas de jales mineros en Zimapán. De izquierda a derecha: San Miguel Viejo, San Miguel Nuevo (SMN), Compañía Minera Zimapán, Preisser, San Antonio y Reforestación (Méndez y Armienta, 2002). **Pág. 13.**

Figura 4. Presa de jales mineros activa en Zimapán, Hidalgo. **Pág.14.**

Figura 5. Esquema general de la oxidación de la pirita (Stumm y Morgan, 1981). **Pág. 17.**

Figura 6. Esquema general del transporte de los metales a través de infiltración o escurrimiento del agua contaminada (Dueñas, 2010). **Pág. 20.**

Figura 7. Efecto de la arsenicosis en manos. **Pág. 23.**

Figura 8. Ejemplo de una barrera de rocas calizas utilizada para el tratamiento del drenaje ácido de mina. (Skousen, 2010). **Pág. 27.**

Figura 9. Diagrama de las partes del espectrofotómetro de absorción atómica. **Pág. 33.**

Figura 10. Zona de recolecta de las rocas calizas y visualización de las mismas a través de todo el terreno. **Pág. 34.**

Figura 11. Zona de recolecta de los jales mineros y visualización de los mismos. **Pág. 35.**

Figura 12. Ubicación geográfica aproximada de los puntos de muestreo en la presa de jales San Miguel Nuevo, Google Earth ® (2009). **Pág. 36.**

Figura 13. Equipo de molienda del LUGIS. **Pág. 37.**

Figura 14. Sistema de bombeo mecánico easy-load II masterflex, modelo 77200-50 y bidón de 5 L de capacidad, después de 6 días de flujo del lixiviado a la columna. **Pág. 40.**

Figura 15. Columna empacada con la roca caliza después de transcurridos 6 días del proceso de remoción. **Pág. 40.**

Figura 16. Zonas de separación de la roca en la columna, se aprecian los 5 puntos de separación: aglomerados rojizos, muestras a alturas de 0 a 5 cm, de 5 a 10 cm, de 10 a 25 cm y de 25 a 50 cm. **Pág. 42.**

Figura 17. Muestras de las rocas de los diferentes puntos de la columna mostrados en la figura anterior, antes de secar en la estufa. a) aglomerados rojizos. b) altura de 0 a 5 cm. c) altura de 5 a 10 cm. d) altura de 10 a 25 cm. e) altura de 25 a 50 cm. **Pág. 43.**

Figura 18. Muestras en agitación con agua desionizada. **Pág. 44.**

Figura 19. Diagrama del proceso de extracción secuencial. **Pág. 47.**

Figura 20. Diagrama de la preparación de la curva de calibración de Zn. **Pág. 50.**

Figura 21. Diagrama de la preparación de la curva de calibración de Cd. **Pág. 51.**

Figura 22. Diagrama de la preparación de la curva de calibración de Fe. **Pág. 52.**

Figura 23. Equipo de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 con generador de hidruros HGA 850, para la medición de As. **Pág. 53.**

Figura 24. Diagrama de Pourbaix para el arsénico, considerando la concentración de las especies medidas en el lixiviado sintético. **Pág. 56.**

Figura 25. Diagrama de Pourbaix para el hierro, considerando la concentración de las especies medidas en el lixiviado sintético **Pág. 57.**

Figura 26. Diagrama de Pourbaix para el hierro, considerando la concentración de las especies medidas en el lixiviado sintético. **Pág. 58.**

Figura 27. Fraccionamiento de Zn en los aglomerados rojos. **Pág. 63.**

Figura 28. Fraccionamiento de Zn en la altura de 0 a 5 cm de la columna. **Pág. 63.**

Figura 29. Fraccionamiento de Zn en la altura de 5 a 10 cm de la columna. **Pág. 64.**

Figura 30. Fraccionamiento de Zn en la altura de 10 a 25 cm de la columna. **Pág. 64.**

Figura 31. Fraccionamiento de Zn en la altura de 25 a 50 cm de la columna. **Pág. 65.**

Figura 32. Fraccionamiento de Cd en los aglomerados rojos. **Pág. 67**

Figura 33. Fraccionamiento de Cd en la altura de 0 a 5 cm de la columna. **Pág. 67**

Figura 34. Fraccionamiento de Fe en los aglomerados rojizos. **Pág. 69.**

Figura 35. Fraccionamiento de Fe en la altura de 0 a 5 cm de la columna. **Pág. 70.**

Figura 36. Fraccionamiento de Fe en la altura de 5 a 10 cm de la columna. **Pág. 70.**

Figura 37. Fraccionamiento de Fe en la altura de 10 a 25 cm de la columna. **Pág. 71.**

Figura 38. Fraccionamiento de Fe en la altura de 25 a 50 cm de la columna. **Pág. 71.**

Figura 39. Fraccionamiento de As en los aglomerados rojizos. **Pág. 73.**

Figura 40. Fraccionamiento de As en los aglomerados rojizos. **Pág. 74.**

Figura 41. Fraccionamiento de As en los aglomerados rojizos. **Pág. 74.**

Figura 42. Fraccionamiento de As en los aglomerados rojizos. **Pág. 75.**

Figura 43. Fraccionamiento de As en los aglomerados rojizos. **Pág. 75.**

Figura 44. Esquema del fenómeno de oclusión. **Pág. 78.**

Figura 45. Esquema del fenómeno de adsorción debido a atracción electrostática.
Pág. 80.

Tablas

Tabla 1. Límites permisibles de algunos elementos en agua para uso y consumo humano, según la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-2000. **Pág. 21.**

Tabla 2. Masas medidas de roca, para realizar la extracción secuencial, además de sus respectivos duplicados. **Pág. 43.**

Tabla 3. Masas de las muestras para realizar la digestión total. **Pág. 48.**

Tabla 4. Valores de los parámetros en el drenaje ácido de mina artificial. **Pág. 55.**

Tabla 5. Valores de los parámetros en el drenaje ácido de mina artificial. **Pág. 60.**

Tabla 6. Masas de elementos que ingresaron a la columna. **Pág. 61.**

Tabla 7. Concentraciones promedio de zinc (mg/L) para cada fracción y en cada altura de la columna. **Pág. 61.**

Tabla 8. Masas de zinc (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción a las diferentes alturas. **Pág. 62.**

Tabla 9. Concentraciones promedio de zinc (mg/L) para cada fracción y en cada altura de la columna. **Pág. 66.**

Tabla 10. Masas de zinc (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción a las diferentes alturas. **Pág. 66.**

Tabla 11. Concentraciones promedio de hierro (mg/L) para cada fracción y en cada altura de la columna. **Pág. 68.**

Tabla 12. Masas de zinc (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción a las diferentes **Pág. 69.**

Tabla 13. Concentraciones promedio de arsénico (mg/L) para cada fracción y en cada altura de la columna. **Pág. 72.**

Tabla 14. Masas de zinc (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción a las diferentes alturas. **Pág. 73.**

Tabla 15. Concentración obtenida de cada elemento en el estándar Montana Soil (NIST) y concentración reportada, así como la concentración en el jale (en mg/kg). **Pág. 76.**

1. Introducción

1.1. Planteamiento del problema

Zimapán es un municipio ubicado en el estado de Hidalgo, se localiza al noroeste del mismo y colinda al norte con los municipios de Pacula y Jacala; al sur con los de Tecozautla y Tasquillo; al este con los de Nicolás Flores e Ixmiquilpan y al oeste con el Estado de Querétaro. Debido a las condiciones de relieve y el tipo de geología y mineralogía que se presenta, la principal actividad económica en Zimapán es la minería. Durante más de 400 años, se han explotado sus yacimientos de plata, plomo, cobre y zinc. Algunas de las pequeñas empresas más importantes que explotan minerales en el poblado son: Compañía de Fresnillo S.A. de C.V., Compañía Minera de Zimapán S.A. de C.V. y Minera de San Miguel S.A.

En el proceso de extracción de los minerales se llevan a cabo etapas de concentración de los mismos; en estas se generan una gran cantidad de residuos sólidos a los cuales se les llama jales mineros. Los jales mineros se caracterizan por contener sulfuros de metales, por ejemplo, la pirita (FeS_2), la pirrotita (Fe_{1-x}S), la galena (PbS), la blenda (ZnS), y la arsenopirita (FeAsS). Con la oxidación de estos sulfuros y en presencia de agua se produce el drenaje ácido de mina es decir, soluciones con altas concentraciones de metales, sulfatos y un pH ácido. Cuando se genera la precipitación pluvial, el agua entra en contacto con la superficie de los jales mineros, y se genera drenaje ácido de mina, que puede infiltrarse o escurrirse para incorporarse a las aguas subterráneas o superficiales respectivamente, lo que genera problemas de contaminación en el agua y puede afectar a la salud de las personas que la consumen .

Existen diversos tipos de tratamiento del drenaje ácido de mina para disminuir la movilidad de los metales hacia los cuerpos de aguas destinadas a diferentes usos. Algunos de esos tratamientos como la floculación, involucran el uso de reactivos químicos de alto costo, además de requerir una supervisión constante del proceso. Como una alternativa más factible han sido planteadas las barreras geoquímicas,

que son dispositivos que permiten el paso del agua pero crean condiciones químicas tales que se reduce el paso de contaminantes (Alcolea et al., 2001). En el caso específico de Zimapán, el material geológico nativo está constituido por una fuente de rocas calizas que de acuerdo con estudios anteriores, tienen altas eficiencias para remoción de varios elementos, entre ellos el arsénico. Además, por tratarse de rocas nativas, se logra un beneficio económico tanto por la compra de reactivos químicos, como por el transporte de las mismas, y dado que no requiere supervisión constante, se evitan los gastos de operación.

Si bien, con la barrera de rocas calizas se han observado altas eficiencias en la remoción de algunos metales y metaloides, no se tiene información sobre los procesos fisicoquímicos por los cuales se lleva a cabo la remoción de las especies constituyentes del drenaje ácido. Esta falta de conocimiento implica incertidumbres sobre el funcionamiento de la barrera bajo condiciones fisicoquímicas específicas, ya que las especies removidas pueden encontrarse en alguna de las fracciones que constituyen o cubren a las rocas. Las fracciones que se consideran para evaluar la movilidad de los metales y metaloides en materiales sólidos naturales como las rocas calizas son: la fracción intercambiable, la fracción carbonatada, la fracción ligada a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, la fracción ligada a materia orgánica y la fracción residual. Dependiendo de la fracción en la que se encuentren las especies retenidas en las rocas, estas permanecerán estables en diferente grado, pues si se llegase a presentar una precipitación pluvial, por ejemplo, las especies podrían reincorporarse al agua si se encontraran en una de las fracciones en donde son lábiles, en cambio, si las especies se encuentran en una fracción en donde son estables, permanecerán retenidas en las rocas calizas.

Una metodología utilizada para determinar qué especies se encuentran en cada fracción es la de las extracciones secuenciales. La extracción secuencial consiste en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de disoluciones reactivas de características fisicoquímicas variadas. La finalidad que se persigue al aplicar esta metodología es determinar la distribución de los elementos en las fracciones de una muestra sólida. Con base en los resultados obtenidos, no solo se podrán

determinar las condiciones en las que el sistema de rocas calizas funcione lo más óptimamente posible, sino que se tendrá conocimiento sobre los procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo durante la remoción de cada especie, según la fracción en la que se encuentren.

En estudios anteriores se ha encontrado que los jales mineros pertenecientes a la Minera San Miguel, tienen una alta concentración de arsénico, entre 26,000 y 28,000 mg/kg de jales, además de que el arsénico disponible, es decir, aquel que se puede movilizar a través del arrastre con agua, alcanza concentraciones de hasta 22.5 mg/L. Además de arsénico, se encontraron elementos solubles como cadmio, plomo, hierro y zinc. La interacción de los jales de San Miguel con agua, forma un sistema de drenaje ácido que presenta diversos elementos tóxicos, los cuales pueden quedar retenidos en las rocas calizas y por tanto, es posible realizar un estudio del fraccionamiento de los mismos en las rocas, para determinar en cuáles de las fracciones se encontrarán retenidos los elementos y con esto proponer los procesos fisicoquímicos de su retención así como las condiciones en las que las especies permanecerán estables.

1.2. Objetivos

Objetivo general

Evaluar el fraccionamiento geoquímico de As y metales pesados en un sistema de rocas calizas para el tratamiento de drenaje ácido de mina, que es el resultado de los jales mineros (residuos de la Minera San Miguel) en el municipio de Zimapán, Hidalgo, por medio del método de extracción secuencial.

Objetivos particulares

Determinar las concentraciones de As, Fe, Zn, Cd y Pb en el lixiviado obtenido y al final de haber pasado el drenaje ácido artificial a través de las rocas.

Determinar los contenidos de As, Fe, Zn, Cd y Pb en cada fracción de las rocas calizas, después del tratamiento del drenaje ácido de mina.

Proponer los procesos fisicoquímicos por los cuales, los metales y metaloides son retenidos en las rocas calizas.

Proponer las condiciones fisicoquímicas para que las especies retenidas permanezcan estables en el sistema de rocas calizas.

1.3. Hipótesis

La mayor cantidad de los elementos quedarán retenidos en la primera parte de la columna, pues se espera que los procesos fisicoquímicos de retención de los mismos sean cinéticamente favorables.

Las fracciones principales en las que se encontrarán retenidos los elementos serán la carbonatada y la fracción de hidróxidos de hierro, puesto que la roca se compone de carbonato de calcio y la mayor parte del hierro precipitará como hidróxidos, que pudieran favorecer la retención de otros elementos.

Se espera que el zinc quede retenido en una fracción en la que es lábil, puesto que en estudios previos este elemento regresa a la fase acuosa durante el proceso de remoción, debido a que probablemente se generan fenómenos de sorción, por lo que el zinc es poco estable en las rocas calizas. El cadmio por pertenecer a la misma familia que el zinc, podría tener el mismo comportamiento que el Zn.

El hierro podría tener su mayor retención en los óxidos e hidróxidos de él mismo, ya que al aumentar el pH del drenaje ácido, éstos comienzan a precipitar y por tanto, se encontrarían en la fracción de los óxidos e hidróxidos de Fe, también llamada fracción reducible.

El arsénico es posible que se encuentre mayormente retenido en la fracción reducible, esto por estudios previos en donde dicho elemento se localiza en los óxidos e hidróxidos de hierro en muestras de jales mineros.

2. Antecedentes

2.1 Minería en México

La riqueza de los yacimientos minerales en México es uno de los aspectos que más ha influido en la historia económica del país, puesto que lo han colocado en un primer plano en el contexto mundial.

A lo largo de la historia de México la minería ha sido una actividad exportadora; su producción se realiza básicamente para el mercado externo y en mucho menor medida para el interno, que por más de cuatro siglos ha estado, mayoritariamente, en manos del capital extranjero.

En la época prehispánica la minería era una actividad realizada a pequeña escala y tenía como fin principal la elaboración de objetos suntuarios dedicados al culto religioso. Nuestros antepasados explotaban diversos minerales que encontraban en estado nativo como el oro, la plata, el cobre, el estaño y el mercurio (Sariego et al., 1988).

Muy poco después de la llegada de los españoles a América, se inició la prospección para encontrar metales preciosos, básicamente oro y plata. La búsqueda de estos dos minerales dio lugar a profundas modificaciones del paisaje. La minería colonial se llevó a cabo mediante una cruenta explotación de la mano de obra indígena que vivía prácticamente esclavizada.

Posteriormente con la guerra de independencia se causaron graves trastornos a la minería y llegó a sus niveles más bajos de explotación. Sin embargo, la “paz porfiriana” vino a crear el clima adecuado para la inversión capitalista puesto que coincidió con el momento en que las grandes potencias europeas y los Estados Unidos iniciaban su fase de expansión de capitales, por lo que la minería se consolidó como un monopolio extranjero, principalmente norteamericano y, en la década de 1900 a 1910 hubo un gran auge minero.

En la década 1910-1921 la marcha ascendente de la minería se alteró, tanto a causa del propio movimiento armado, como debido a la situación internacional y a ciertos aspectos técnicos como la necesidad de innovar los sistemas de beneficio por la presencia creciente de sulfuros en los minerales extraídos, el nuevo método, la flotación, implicaba el uso de un equipo de alto costo y cuya inversión pocas empresas estaban dispuestas hacerlo (Sariego et al., 1988).

Entre 1925 y 1930, la Secretaría del Trabajo obligó a las compañías mineras a realizar campañas de seguridad en el laboreo minero, logrando que se redujeran drásticamente los accidentes en las minas. Del mismo modo, se consiguió un incremento en la ocupación de técnicos y profesionistas mexicanos. Estas políticas atemorizaron al capital extranjero por lo que no se fomentaron nuevas inversiones.

Con la llegada a la presidencia de Lázaro Cárdenas se inició otra fase en la evolución minera. La política nacionalista que lo llevó a la expropiación petrolera y al reparto agrario se reflejó también en la minería, con las nuevas condiciones impositivas en las grandes empresas, se estimuló a la pequeña minería, con la formación de cooperativas mineras, etc. Sin embargo, los incrementos en los salarios repercutieron en un incremento en los costos de producción y por lo tanto, el aumento del precio de la plata, que era el producto fundamental de divisas que necesitaba el país. La economía mexicana se hallaba desequilibrada y se firmó un convenio con Estados Unidos para que fuera el único comprador de todo el antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, cobre, cobalto, hierro, plomo, manganeso, mercurio, molibdeno, aluminio, tungsteno, vanadio, zinc y grafito.

A partir del final de la Segunda Guerra Mundial, el papel de la minería dentro de la economía nacional cambia radicalmente, pues ya no sería la columna vertebral económica que fue durante más de cuatro siglos, y empezó a tener una decadencia al final del siglo pasado, aportando apenas el 1.1% del producto interno bruto (PIB). A pesar de la baja contribución a la economía, México se encontraba en un lugar destacado a nivel mundial en la producción de 16 minerales, siendo el primero en plata, bismuto y celestita.

Actualmente el sector minero-metalúrgico en México contribuye con el 4% del Producto Interno Bruto nacional; además, México ocupa el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial y se ubica entre los 10 principales productores de 16 diferentes minerales: plata, bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre. Además, al mes de julio de 2015, este sector generó 352 mil 666 empleos directos y más de 1.6 millones de empleos indirectos, de acuerdo con el reporte del Instituto Mexicano del Seguro Social (Sariego, et al.,1988).

2.2. Zimapán y minería

Zimapán es un municipio ubicado en el estado de Hidalgo, limita al norte con los municipios de Pacula y Jacala; al sur con los de Tecozautla y Tasquillo; al este con los de Nicolás Flores e Ixmiquilpan y al oeste con el Estado de Querétaro, como se muestra en la figura 1 (Enciclopedia de los Municipios y delegaciones de México).



Figura 1. Mapa de ubicación geográfica de Zimapán (Enciclopedia de los Municipios y delegaciones de México).

El clima y vegetación que imperan en la superficie del municipio de Zimapán son variables por las grandes diferencias de altura: 900 m s.n.m.m. (sobre el nivel medio del mar) en el lecho del río Moctezuma y 3260 m s.n.m.m en el cerro El Espolón.

En cuanto a la precipitación pluvial, existen dos niveles máximos: uno en junio, debido a los vientos alisios provenientes del noreste, y otro en septiembre, relacionado con los ciclones originados en el Caribe o en el Golfo de México.

La orografía de Zimapán está caracterizada por las provincias Sierra Madre Oriental, Mesa Central y Eje Neovolcánico.

En el área que cubre la zona de Zimapán, están presentes formaciones de origen marino, que se escalonan desde el Jurásico Superior hasta el Cretácico Superior, y formaciones cenozoicas continentales. La Formación Tamaulipas, es aquella en la que se encuentran calizas de espesor variable, cuya textura es arenosa; y son los depósitos de las plataformas carbonatadas El Doctor, Valles-San Luis Potosí y Tolimán (Carrillo-Martinez, 2010).

Debido a las condiciones de relieve y por el tipo de geología y mineralogía que se presenta, en Zimapán la principal actividad económica es la minería. Durante más de 400 años, se han explotado sus yacimientos de plata, plomo, cobre y zinc que se encuentran alojados en las rocas carbonatadas, por lo que se les clasifica con el término general de yacimientos de reemplazo en caliza (Simons y Mapes-V., 1956; Gaytán-Rueda, 1975; Morrison, 1982; García-Sánchez y Querol-Suñé, 1988).

Los yacimientos son principalmente skarns y sulfuros masivos en forma de mantos y chimeneas.

La galena es el mineral hipogénico de plomo más importante en el distrito minero de Zimapán, y contiene la mayoría de mena de plata con leyes entre 2.5 y 4 kg por tonelada (Simons y Mapes-V., 1956). Otros minerales hipogénicos importantes son alamosita, meneghinita, jamesonita y znkenita (de plomo); argentita y pirargirita (de plata); esfalerita (de zinc); bornita, calcopirita, tenantita y tetraedrita (de cobre). La esfalerita es el único mineral hipogénico de zinc y probablemente el sulfuro más abundante en los depósitos de mena.

Los principales minerales supergénicos son los siguientes: cerusita, plumbojarosita, vanadinita, wulfenita (de plomo); argentojarosita (de plata); adamita, auricalcita, smithsonita (zinc); y azurita, calcantita, calcocita, crisocola, cobre nativo, malaquita y olivinita (de cobre).

La producción global de plomo, zinc, plata (cobre) ha sido extraída de yacimientos mesotermiales, y el 90% se ubican en el distrito minero de Zimapán (Carrillo-Martínez, 2010).

Algunas de las pequeñas empresas más importantes que explotan minerales en el poblado son: Compañía de Fresnillo S.A. de C.V., Compañía Minera de Zimapán S.A. de C.V. y Minera de San Miguel S.A.

La Minera Metalúrgica San Miguel S.A. de C.V. es de las compañías que más toneladas extraen minerales de mena, al ser la plata, el plomo, el zinc y el cobre, los metales de interés económico. En estas minas de explotación se han identificado diferentes minerales entre los que destacan: arsenopirita, pirita, sulfosales de plomo, esfalerita, calcita, cuarzo, entre otros (Labastida y Armienta, 2014)

2.3. Proceso de beneficio de minerales

Existen diferentes procesos para realizar el beneficio de los minerales metálicos, los cuales requieren de una serie de operaciones unitarias para su aplicación a gran escala.

Algunas de las etapas en las que se realiza el beneficio de los minerales metálicos como el plomo, plata cobre y zinc, son las siguientes:

Recepción del mineral: Transporte del material proveniente de las minas en camiones de volteo.

Pesado en báscula: Se realiza para conocer el tonelaje que ingresa a la planta y así controlar procesos.

Almacenamiento de materia prima: Se deposita el material en un terreno en espera de pasar a las siguientes etapas.

Trituración: Consiste en disminuir el tamaño del material proveniente de la mina desde un metro de diámetro hasta aproximadamente un centímetro, lo cual se logra con varias etapas de la misma al pasar por diferentes quebradoras hasta llegar a un tamaño de partícula más fino.

Molienda: Durante esta operación, las partículas de 1 cm se reducen hasta algunas micras y se transportan a un tanque acondicionador para posteriormente llevar a cabo la etapa de flotación de los minerales de interés. En el mismo tanque se agregan reactivos químicos como sulfato de zinc, cianuro de sodio, xantato 343, y espumante dow-250, cuyo objetivo es que se tenga la flotación de los minerales de interés económico.

Concentración por flotación: En el tanque se prepara una mezcla de mineral con agua al 33% de sólidos, de la cual se obtienen los minerales metálicos de interés con los reactivos utilizados. Dichos minerales son separados con más reactivos químicos como los utilizados en la etapa anterior.

Espesamiento y filtro del concentrado: Cada uno de los concentrados son enviados a tanques de sedimentación donde se separa la mayor parte del agua por decantación y cuando se ha llegado a un porcentaje de humedad menor al 10%, son enviados a fundición.

Disposición de los jales: El mineral residual del proceso es enviado a una presa de jales en donde es confinado y se trata de recuperar la mayor parte del agua para que no existan derrames que puedan ocasionar contaminación, además de que se utiliza nuevamente en el proceso de flotación (Compañía minera y beneficiadora “Purísima”, 2009).

Cada una de las etapas se esquematiza de forma general en la figura 2.

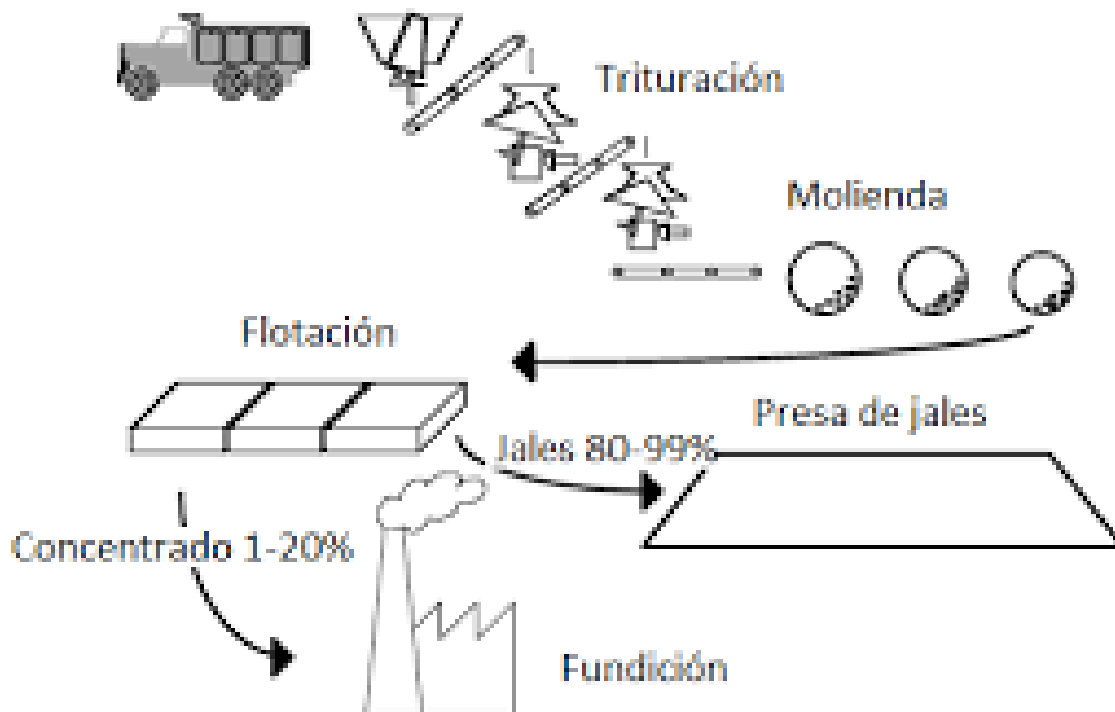


Figura 2. Esquema general del beneficio de minerales metálicos.

2.4. Jales mineros en Zimapán

Los jales mineros son aquellos residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de los minerales, estos también son conocidos como minerales de ganga, puesto que no tienen un valor económico, a pesar de que representan más del 90% del yacimiento minero. Además, por sus características tóxicas derivadas de su composición, pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general, por lo que es necesario que se tengan criterios y procedimientos para su correcta forma de manejo y disposición.

Uno de los sistemas más utilizados para la disposición final de jales mineros son las presas, en las cuales, los jales que se van acumulando a lo largo de meses e incluso años, hasta que llega el momento de abrir nuevas presas; un ejemplo de una presa de jales mineros en Zimapán se representa en la figura 4. Debido al peligro que se tiene al seguir acumulando estos residuos en un mismo sitio, pueden ocurrir

deslaves de los jales y por lo tanto, dispersarse a través de la zona de disposición, representando un peligro para los habitantes de la zona. Además, los jales acumulados en presas representan un problema latente, ya que al encontrarse en contacto continuo con el oxígeno del aire se oxidan y cambian sus características, como la solubilidad, dado que se forman nuevas fases minerales que tienen una mayor probabilidad de movilizarse a través de los cuerpos de agua subterráneos o superficiales en épocas de lluvia.

Debido a que en Zimapán existen diferentes empresas dedicadas a la extracción y beneficio de minerales de mena, se han ubicado seis puntos en donde hay presas de jales mineros, y son: San Miguel Viejo, San Miguel Nuevo (SMN), Compañía Minera Zimapán, Preisser, San Antonio y Reforestación (Labastida y Armienta, 2014), los cuales se están representados en la figura 3. Además estas presas han sido objeto de estudio de diferentes grupos de investigación; en dichos estudios se mencionan las características mineralógicas de estas presas, la solubilidad o el fraccionamiento geoquímico de ciertos elementos tóxicos como As, Pb, Zn, Cu, Cd, Sb, Fe e incluso la acumulación de algunos de estos elementos en la población y las especies vegetales.

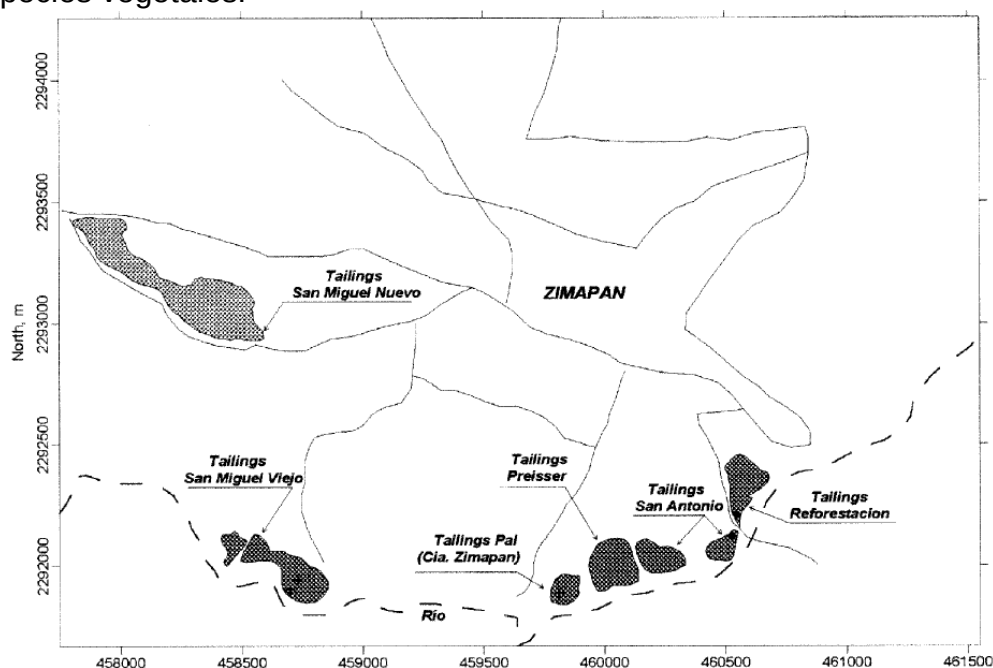


Figura 3. Presas de jales mineros en Zimapán. De izquierda a derecha: San Miguel Viejo, San Miguel Nuevo (SMN), Compañía Minera Zimapán, Preisser, San Antonio y Reforestación (Méndez y Armienta, 2002).

La composición de los jales mineros de Zimapán varía con los minerales que se encuentran en las minas de extracción. Estos pueden contener arsénico, plomo, cobre, cadmio, hierro, zinc, antimonio, etc, en diferentes fases minerales como pirita, arsenopirita, goethita, esfalerita, pirrotita, galena, calcopirita, sulfosales de plomo, entre otros (Labastida y Armienta, 2014).

Los jales mineros de la presa San Miguel Nuevo tienen las concentraciones más altas para arsénico, desde 21400 hasta 85000 mg de arsénico total por cada kg de muestra de jale, además de contener otros elementos como plomo, en concentraciones de 1675 a 3200 mg/kg de jale, cadmio en concentraciones de hasta 137 mg/kg de jale, zinc 12000 mg/kg y de hierro hasta 17500 mg/kg. Además de As, Fe, Cd y Zn solubles con concentraciones de 7.71 mg/L, 16.4 mg/L, 0.95 m/L y 110 mg/L respectivamente, por lo que estos jales representan una muestra adecuada para el estudio de la retención de los metales en la barrera geoquímica, como lo son las rocas calizas (Labastida y Armienta, 2014).



Figura 4. Presa de jales mineros activa en Zimapán, Hidalgo.

2.5. Drenaje ácido de mina

El drenaje ácido de mina es una disolución cuyo pH varía entre 1.5 y 5.0, que además de presentar altas concentraciones de sulfatos y de hierro, tiene un contenido significativo de otros metales disueltos, como resultado de la oxidación química de minerales sulfurados y la lixiviación de metales pesados asociados a estos minerales. Las reacciones de oxidación de los sulfuros metálicos ocurren en forma natural y se aceleran por la exposición de la roca al oxígeno y al agua, así como por la acción catalizadora de algunas bacterias (Dueñas, 2010).

La formación del drenaje ácido se puede describir a través de 3 etapas, las cuales se muestran a continuación:

Etapas I.

Los minerales sulfurados son oxidados químicamente por el oxígeno del aire. El producto de esta reacción es sulfato, hierro (II) y acidez. En el intervalo de pH normal de suelos y agua (entre 5 y 7) los metales liberados por el desgaste de minerales generalmente precipitan y están relativamente inmóviles debido a que los minerales alcalinos presentes en la matriz de la roca neutralizan esta acidez y originan la oxidación y precipitación del hierro como óxido o hidróxido. A medida que los minerales alcalinos se consumen o encapsulan por cubiertas de precipitado, disminuirá el pH de la mezcla, y continuará la siguiente etapa.

Etapas II.

Cuando el pH ha disminuido hasta 4.5, ocurren reacciones químicas y biológicas de oxidación. Cuando la oxidación continúa hasta que se ha agotado todo el potencial de neutralización, se presentarán valores de pH por debajo de 3.5 y habrá concentraciones elevadas de hierro (II) y sulfato, además, pese a la acidez relativamente alta, las concentraciones de los metales en la solución pueden ser bajas.

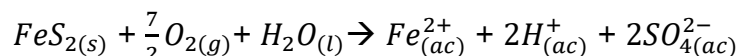
Etapa III.

En esta etapa aumentan las reacciones de oxidación catalizadas por bacterias, por lo que se produce más hierro (II) el cual se oxida a hierro (III), y este último se convierte en el oxidante mayoritario reemplazando al oxígeno, y el drenaje se vuelve aún más ácido. La velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la etapa I. Mediante estudios se ha podido observar que el aumento de las velocidades es de 10 a 1 millón de veces.

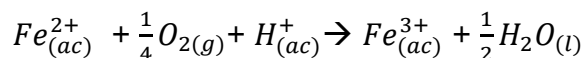
Los sulfuros metálicos que intervienen en la formación del drenaje ácido de mina son la pirita, la pirrotita, la arsenopirita, entre otros. Algunas de las reacciones químicas que ocurren en la oxidación de los anteriores compuestos son las siguientes:

Oxidación de la pirita (FeS₂)

La pirita es un bisulfuro de hierro (II), que se localiza en altas concentraciones en los minerales de ganga. Cuando la pirita se encuentra en condiciones óxicas, puede reaccionar con el oxígeno y el agua, formando sulfatos, hierro (II) y acidez. La ecuación química del proceso anterior es la siguiente:

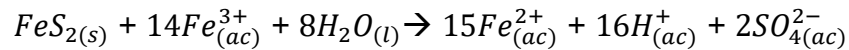


A pesar de que se generan protones, no son suficientes para disminuir el pH a valores muy ácidos, sin embargo, con el mismo medio ácido generado y en presencia de oxígeno, el hierro (II) es oxidado a hierro (III). Esta reacción se representa por medio de la siguiente ecuación:



El proceso anterior es relevante, puesto que el hierro (III) producido es un agente oxidante más fuerte en disolución acuosa que el oxígeno, y también puede oxidar a la pirita, cuya oxidación es cinéticamente favorecida, por lo que en consecuencia, se generará mayor acidez que en la oxidación de la pirita con oxígeno, y de forma más rápida. Sin embargo existe una etapa limitante, que es la cinética lenta de oxidación de hierro (II) a hierro (III), por lo que de forma global, el proceso es lento.

La oxidación de la pirita con hierro (III) como el agente oxidante, se representa en la siguiente ecuación:



Si después de la formación del hierro (III), el pH es superior que 3.5, entonces existirá una competencia entre la oxidación de la pirita y la precipitación de hidróxido de hierro (III) correspondiente, por lo que la generación de drenaje ácido puede verse afectada por esta reacción parásita.

El esquema general de la oxidación de la pirita se muestra en la siguiente figura:

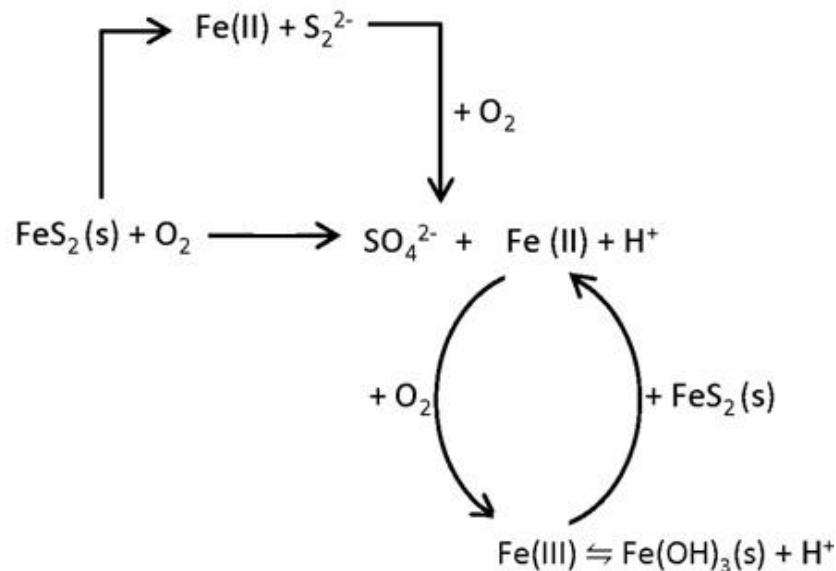
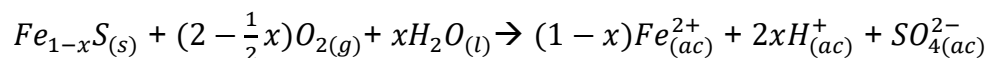


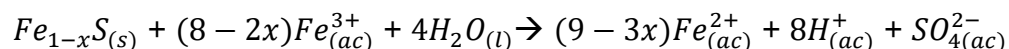
Figura 5. Esquema general de la oxidación de la pirita (Stumm y Morgan, 1981).

Oxidación de la pirrotita ($Fe_{1-x}S$)

La pirrotina o pirrotita es un sulfuro de hierro (II) no estequiométrico, cuya fórmula química es $Fe_{1-x}S$, con valores de x entre 0 y 0.2. Así como la pirita, la pirrotita puede ser oxidada en presencia de oxígeno y agua, y genera hierro (II), sulfatos y acidez. La ecuación química de la reacción es la siguiente:



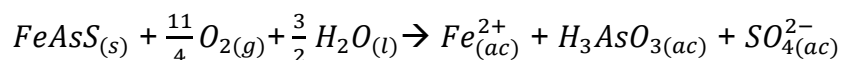
El hierro (II) es oxidado a hierro (III) y este actúa como agente oxidante de la pirrotita, con lo cual se produce hierro (II), sulfato y más acidez. La ecuación del proceso es la siguiente:



De la misma forma que en la oxidación de la pirita, existe una competencia entre la etapa de oxidación de la pirrotita con Fe (III) y la formación de los hidróxidos de Fe (III).

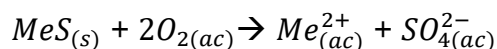
Oxidación de la arsenopirita (FeAsS)

La arsenopirita es un sulfuro de hierro y arsénico. Este compuesto es la mena principal de arsénico y puede oxidarse en las mismas condiciones que la pirita y la pirrotita, liberando iones hierro (II), sulfato y especies de arsénico que varían con respecto al potencial redox y el pH. La siguiente ecuación es el ejemplo de la oxidación de la arsenopirita, en donde se produce ácido arsenioso:

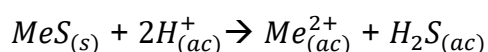


Oxidación de galena y esfalerita (PbS y ZnS)

La galena y la esfalerita son sulfuros de plomo (II) y zinc respectivamente. Estos pueden ser oxidados en presencia de oxígeno, quedando libre el ión divalente del metal correspondiente. La ecuación general para dicho proceso es la siguiente:



Además puede llevarse a cabo el mismo proceso pero en un medio ácido y en condiciones reductoras:



Efectos en medio ambiente

Una de las fuentes que contiene más sulfuros metálicos son las presas de jales mineros, puesto que los minerales de mena extraídos provienen principalmente de sulfuros como la galena o la esfalerita (sulfuros de plomo y de zinc respectivamente), además de los sulfuros de hierro mencionados anteriormente. Dichas presas de jales se encuentran en contacto continuo con el oxígeno del aire y, en época de lluvias, es posible que los metales se puedan movilizar a través de cuerpos de aguas superficiales o subterráneos.

Al movilizarse este drenaje ácido de mina ocasiona los siguientes problemas (Dueñas, 2010):

- Afecta los ecosistemas acuáticos, como resultado de la acidez y metales disueltos en las aguas. Estos organismos acuáticos son más sensibles que los seres humanos a los niveles elevados de la mayoría de metales.
- Al encontrarse los metales en el agua, son asimilados por los organismos vivos, por lo ingresan en la cadena alimenticia.
- Puede inhibir el crecimiento de la vegetación aledaña a los canales de drenaje, debido a que la acumulación de hierro y de sulfuros en la superficie de los suelos dificulta la penetración de las raíces. Además, el ácido sulfúrico afecta la tasa de crecimiento de las plantas.
- También se daña la calidad de las aguas superficiales y subterráneas (acuíferos poco profundos), lo cual perjudica a la comunidad por limitar o impedir utilizar las aguas para algunos usos como riego, recreación y su consumo.

El agua ácida puede producir también efectos sobre la operación minera como:

- Deteriorar la calidad del agua de mina, lo que limita su uso en el proceso; y crea problemas de corrosión en las instalaciones y equipos de faenas mineras.

- Dificultar los procesos de revegetación y estabilización de los residuos mineros, ya que la generación de ácido obstaculiza el establecimiento de una capa vegetal.

En la figura 6 se aprecia de forma general, cómo se difunden y transportan los metales hacia los cuerpos de agua.

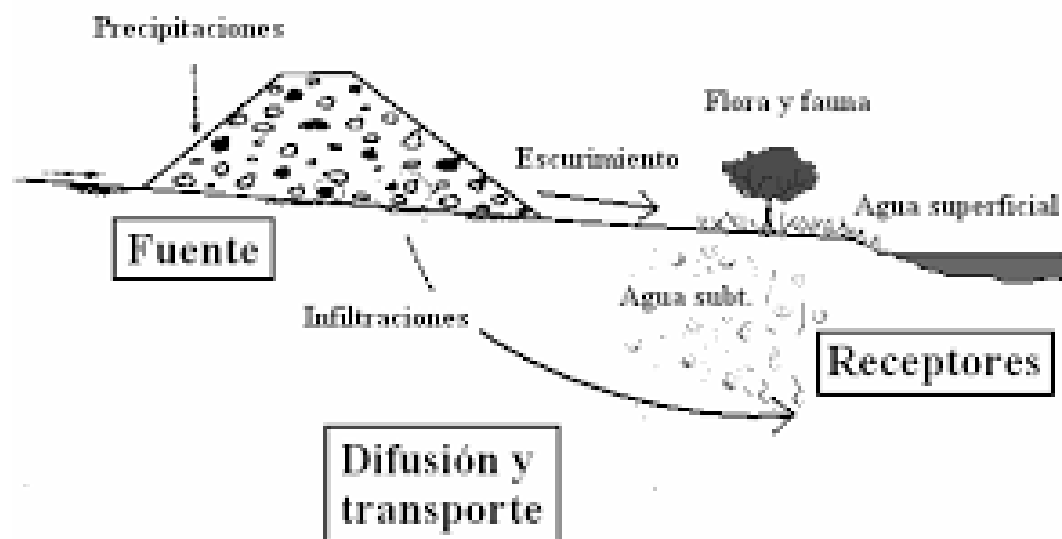


Figura 6. Esquema general del transporte de los metales a través de infiltración o escurrimiento del agua contaminada (Dueñas, 2010).

En el caso específico de Zimapán, estudios anteriores han hecho evidente la presencia de drenaje ácido de mina, el cual ha movilizado en su mayoría arsénico, pues se han encontrado concentraciones de hasta 0.437 mg/L en algunos pozos, como una consecuencia de la oxidación de la arsenopirita, principalmente (Armienta et al., 1993). También se han encontrado concentraciones de As entre 385 y 643 mg/kg, en sedimentos del río Tolimán (García y Armienta 2001).

Además, el estudio realizado por Prieto-García et al. (2005), reporta una elevada bioacumulación de As en epazote, perejil, chayote y tomate verde, y se atribuye a la presencia de arsénico en los suelos y en agua de pozos aledaños, que es utilizada para el riego de cultivos. También se ha estudiado la acumulación de As en la

población (Armienta et al., 1997), como consecuencia del consumo de aguas contaminadas con este elemento.

Elementos del drenaje ácido de mina: arsénico, cadmio, hierro, plomo y zinc, y su toxicidad

Como ya se mencionó antes, el drenaje ácido de mina contiene elementos que son tóxicos cuando se encuentran en concentraciones superiores a los límites permisibles en agua para uso y consumo humano. En la modificación a la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-2000, “Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”, se establecen los límites permisibles de algunos elementos tóxicos para el humano.

Tabla 1. Límites permisibles de algunos elementos en agua para uso y consumo humano, según la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-2000.

Especie o propiedad	Límite permisible (mg/L)
Arsénico	0.025
Cadmio	0.005
Cloruros (como Cl ⁻)	250.00
Dureza total (como CaCO ₃)	500.00
Hierro	0.30
Fluoruros (como F ⁻)	1.50
pH (en unidades de pH)	6.5 - 8.5
Plomo	0.025
Sodio	200.00
Sulfatos (como SO ₄ ⁻)	400.00
Zinc	5.00

Si los elementos mencionados en la tabla son ingeridos cuando se encuentran en concentraciones por encima de los límites permisibles, pueden afectar a la salud. Los síntomas van desde un vómito hasta el desarrollo de cáncer, por lo que es importante conocer la toxicidad y cuantificar cada uno de ellos para que en caso de estarse ingiriendo agua contaminada, puedan ser asociados ciertos síntomas característicos, a la ingesta de algunos elementos.

La toxicidad, según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, de algunos elementos se presenta a continuación.

Arsénico (ATSDR, febrero 2016)

El arsénico es un metaloide que se encuentra en una gran variedad de compuestos, entre las cuales están los arseniatos y los arsenitos, siendo los segundos más tóxicos, en donde el arsénico tiene estado de oxidación (III). En aguas contaminadas con arsénico, las especies de este varían en función del pH y del potencial redox.

Los estudios más recientes refuerzan que la exposición a arsénico en agua potable, puede producir una amplia gama de efectos sobre la salud. Como por ejemplo:

- Enfermedades pulmonares en adultos y un mayor riesgo de enfermedades respiratorias en los niños.
- Enfermedades cardiovasculares y varias formas de muerte, como la enfermedad isquémica del corazón y derrame cerebral.
- Diarrea en los niños así como lesiones de las encías y la lengua en adultos.
- Diabetes en niños y adultos.
- Efectos oculares, incluidas conjuntivitis, cataratas y pterigión.
- Alteraciones en la respuesta inmune, comprendida la respuesta de hipersensibilidad retardada en los adultos y el riesgo de infección en los recién nacidos.
- Deterioro de la función neurológica en adultos, incluida la disminución de la velocidad de conducción nerviosa periférica, neuropatía periférica y la función sensorial alterada.

- Efectos de desarrollo que van desde muertes fetales y neonatales, anomalías cardíacas congénitas, retrasos en el crecimiento y el desarrollo neurológico, y una mayor susceptibilidad a infecciones.
- Cáncer vejiga y urotelio, tracto gastrointestinal, riñón, hígado, pulmón, páncreas y piel.
- Arsenicosis que ocasiona problemas en la piel y cáncer de piel (Figura 7).



Figura 7. Efecto de la arsenicosis en manos.

Cadmio (ATSDR, septiembre 2012)

El cadmio es un metal que se encuentra como ion hidratado o en forma de complejos iónicos con otras sustancias inorgánicas u orgánicas. Las formas solubles del cadmio migran en agua. Las formas insolubles de cadmio son inmóviles y se pueden depositar y adsorber a diversos sedimentos.

La exposición al cadmio o compuestos de cadmio tiene varios factores como la edad, el sexo, la dieta, el estilo de vida y las condiciones de salud, determinan la forma en cómo afecta. Algunos de los efectos del cadmio en el hombre son los siguientes:

- Altos niveles de cadmio pueden irritar severamente el estómago dando lugar a vómitos, diarrea y a veces la muerte.
- Bajos niveles de cadmio durante un largo período pueden conducir a una acumulación de cadmio en los riñones. Si la acumulación de cadmio es lo suficientemente alta se pueden dañar los riñones.
- La exposición a niveles bajos de cadmio durante mucho tiempo también puede hacer que los huesos se vuelvan frágiles y se rompan con facilidad.
- Cáncer de pulmón cuando la exposición de cadmio es aérea.
- El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de EE.UU. ha determinado que el cadmio y sus compuestos son cancerígenos humanos. Del mismo modo la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha determinado que el cadmio es carcinogénico en seres humanos. En tanto que la EPA ha determinado que el cadmio es un probable carcinógeno para el hombre.
- Daño renal y pulmonar en niños.
- Los jóvenes son más susceptibles que los adultos a una pérdida de masa ósea y la disminución de la resistencia ósea por la exposición al cadmio.

Hierro (ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO)

El hierro es el segundo metal más abundante y el cuarto de todos los elementos. Los minerales de hierro más comunes son: la hematita, la limonita, la magnetita, la siderita, la pirita y la pirrotita.

Algunos de los daños que genera la ingesta de hierro son los siguientes:

- La sobrecarga de hierro puede conducir a la hemocromatosis, que genera daños en los órganos del cuerpo como hígado, páncreas, corazón, órganos endocrinos (hipotálamo, hipófisis, tiroides), articulaciones y piel.
- Enfermedades del corazón, problemas del hígado y la diabetes.

Plomo (ATSDR, agosto 2007)

El plomo es un metal que rara vez se encuentra de forma natural en la corteza, generalmente se encuentra combinado con más elementos. Las fuentes de plomo en el agua superficial o sedimentos incluyen los depósitos de polvo que contiene plomo de la atmósfera, las aguas residuales de las industrias que manejan la escombrería urbana, y los yales mineros.

Algunos de los efectos del plomo consumido por humanos son los siguientes:

- Disminución del rendimiento en algunas pruebas que miden la actividad del sistema nervioso.
- Debilidad en los dedos, las muñecas o los tobillos.
- Pequeños aumentos en la presión arterial, sobre todo en las personas de mediana edad y de edad avanzada.
- Anemia.
- Los altos niveles de exposición al plomo puede dañar seriamente el cerebro y los riñones en los adultos y en niños, así como causar la muerte.
- En las mujeres embarazadas, los altos niveles de exposición al plomo pueden causar aborto involuntario.
- La exposición de alto nivel de Pb en los hombres puede dañar los órganos responsables de la producción de esperma.
- La EPA ha determinado que el plomo es un probable carcinógeno humano.
- Los niños son más vulnerables al envenenamiento por plomo que los adultos.

Zinc (ATSDR, agosto 2005)

El zinc es un elemento esencial que el cuerpo necesita, y se encuentra comúnmente en los suplementos nutricionales. Sin embargo, tomar demasiado zinc puede afectar a la salud.

Los efectos del zinc más relevantes en la salud se enlistan a continuación:

- La inhalación de grandes cantidades de zinc (como polvo de zinc o los vapores de la fundición o soldadura) puede causar una enfermedad de corta duración específica llamada fiebre de los humos metálicos.
- La ingestión de altos niveles de zinc durante varios meses puede causar anemia, dañar el páncreas y disminuir los niveles de lipoproteínas de alta densidad (HDL).

2.6. Tratamiento de drenaje ácido de mina (DAM)

Si bien el drenaje ácido de mina es un problema latente, afortunadamente se han encontrado diversas formas para prevenirlo o tratarlo como aumentar su pH, eliminar los elementos tóxicos que pueda contener, o simplemente evitar su formación de forma rápida o quizá definitiva.

Al tener en cuenta que es mejor prevenir que remediar, se han planteado diversas estrategias para la prevención del drenaje ácido de mina, sin embargo, no necesariamente es la prevención la solución al problema, pues no puede impedirse la formación del mismo. Ya que el oxígeno y el agua son esenciales en la formación del DAM, entonces, la exclusión de uno o ambos debería prevenir o minimizar su producción (Johnson and Hallberg, 2005).

Actualmente existen muchas formas para prevenir el drenaje ácido, algunas de ellas son: la inundación con agua de las presas de jales, el almacenamiento bajo el agua de los desechos de minas, el recubrimiento de los residuos con tierra, el mezclado con otros residuos minerales, la solidificación total de los residuos, la aplicación de surfactantes aniónicos, la microencapsulación, entre otras (Johnson and Hallberg, 2005).

Además de las formas que hay para prevenir el drenaje ácido, hay otras para tratarlo que se basan principalmente en añadir reactivos químicos que aumenten el pH y con ello se logre precipitar algunos de los metales como hidróxidos. Otras incluyen

bacterias que logran reducir los sulfatos a sulfuros, y con estos últimos se pueden precipitar metales divalentes. Las diferentes estrategias tienen el beneficio de tratar el drenaje ácido, sin embargo, el costo elevado de reactivos químicos o la cinética lenta de reducción de sulfatos, conlleva a que se opte por utilizar técnicas diferentes, como el tratamiento a través de rocas calizas.

La remediación a partir de una barrera de rocas calizas se basa en la utilización de calizas cuyo componente principal es la calcita como una barrera geoquímica en la retención de ciertos elementos. Dentro de las ventajas que se tienen en la utilización de las calizas están: los bajos costos del material utilizado (pues las calizas pueden encontrarse en forma natural y abundante en muchas formaciones geológicas), la alta eficiencia en la remoción de metales y metaloides, además de no requerir una supervisión constante del proceso (Labastida y Armienta, 2014). En la figura 8 se observa la construcción de una barrera de rocas calizas, para el tratamiento del DAM.

Durante la remoción de los elementos con calizas pueden ocurrir diferentes tipos de procesos, los más comunes son la precipitación y los fenómenos de sorción. La precipitación ocurre debido al aumento en el pH del drenaje ácido, puesto que los hidróxidos de hierro y aluminio son poco solubles incluso a valores de pH ácidos.



Figura 8. Ejemplo de una barrera de rocas calizas utilizada para el tratamiento del drenaje ácido de mina (Skousen, 2010).

La sorción, que incluye a la absorción y la adsorción, puede generarse con los metales que se ven atraídos por el dipolo negativo de la caliza (carbonatos), así como especies aniónicas como los arseniatos que pueden estar atraídos por la parte positiva de las calizas (calcio).

2.7. Fraccionamiento geoquímico (Extracción secuencial)

El fraccionamiento o especiación, como suele llamarse, es la identificación de elementos químicos en alguna de las fracciones que se suelen diferenciar en los sólidos como suelos, sedimentos y rocas. Las fracciones características de estos sólidos son la fracción intercambiable, la fracción asociada a carbonatos, la fracción reducible, la fracción oxidable y la fracción residual.

Las técnicas de análisis químico convencionales (como la difracción de rayos x) no proporcionan la información necesaria para determinar las fracciones en las que se encontraría asociada una especie química, sin embargo, un método muy utilizado para conocer dichas fracciones, es la extracción secuencial.

La metodología de extracción secuencial consiste en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de disoluciones reactivas de características fisicoquímicas variadas. Con esto es posible determinar la distribución de los elementos en cada una de las fracciones de la muestra sólida (López y Mandado, 2002).

La descripción para cada fracción se muestra a continuación:

Fracción intercambiable

La fracción intercambiable es aquella en la que suelen estar asociadas especies con las que se lleva a cabo un intercambio iónico, ya sea catiónico o aniónico. Se trata de una de las fracciones con la que las especies presentan mayor labilidad, pues generalmente se presentan equilibrios de adsorción, los cuales, tienen constantes de equilibrio bajas. Los reactivos más comunes para realizar la extracción de los elementos son sales de los iones intercambiables, como cloruro

de magnesio, para cationes, o acetato de sodio, para aniones (Anju y Banerjee, 2010; López y Mandado, 2002).

Fracción carbonatada

La fracción asociada a carbonatos es aquella en la que las especies tienen algún tipo de interacción con los carbonatos, ya sea absorción o adsorción, o la posible formación de alguna especie insoluble del metal con el carbonato. La fracción ligada a carbonatos presenta labilidad cuando se tienen medios ácidos por lo que los reactivos mayormente utilizados son ácidos débiles que imponen un medio ácido suficiente para extraer las especies de esta fracción. (Anju y Banerjee, 2010; López y Mandado, 2002).

Fracción reducible

La fracción ligada a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, también llamada fracción reducible, es aquella en la que se encuentra una gran cantidad de óxidos de hierro. La posible forma en la que se encuentran ligadas las especies a esta fracción es por medio de un encapsulamiento de los elementos dentro de la estructura de los óxidos e hidróxidos formando especies relativamente estables que sólo en condiciones reductoras son posibles de romper, para que se puedan liberar los elementos asociados a esta. Uno de los agentes reductores más utilizados es el clorhidrato de hidroxilamina, que puede reducir el hierro (III) hasta hierro (II), y con ello, se rompería la estructura antes mencionada. (Anju y Banerjee, 2010; López y Mandado, 2002).

Fracción oxidable

La fracción ligada a materia orgánica también es conocida como fracción oxidable. En esta, los elementos pueden estar en forma de complejos con sustancias húmicas, o estar asociados con sulfuros, que son muy abundantes en cierto tipo de sólidos. En medios oxidantes los complejos con las sustancias húmicas se rompen y los sulfuros pueden oxidarse hasta sulfatos, por lo que quedan libres las especies asociadas a esta fracción. El peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más

utilizado para extraer los elementos de esta fracción. (Anju y Banerjee, 2010; López y Mandado, 2002).

Fracción residual

La última fracción es la residual, en donde los elementos se encuentran en estructuras cristalinas muy estables, y bajo ninguna de las condiciones anteriores pueden solubilizarse. La única forma de extraer los elementos de esta fracción es por medio de una digestión, utilizando ácidos fuertes y altas temperaturas. El ácido fluorhídrico, el ácido perclórico o agua regia (ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados en relación 3:1 respectivamente), son los ácidos más utilizados para realizar esta extracción (Anju y Banerjee, 2010; López y Mandado, 2002).

A pesar de que se ya se habló sobre los reactivos químicos utilizados para realizar las extracciones secuenciales, estos reactivos no son los únicos usados y por ello se tiene una desventaja, ya que no existe un método estándar para la realización de la extracción secuencial, y por tanto, hay una gran variedad de protocolos que proponen diversos reactivos para la realización de la extracción dependiendo del tipo de muestra que se vaya a analizar, ya que los reactivos químicos utilizados para el fraccionamiento de especies catiónicas, no son los mismos que los utilizados para el fraccionamiento de especies aniónicas. No obstante, la extracción secuencial constituye en la actualidad la mejor aproximación para describir la asociación geoquímica de diversos elementos con las diferentes fracciones de los sólidos (López y Mandado, 2002).

Uno de los métodos de extracción secuencial más utilizados en la actualidad, es el desarrollado por el Bureau Community of Reference (BCR), conocido actualmente como Standards Measurements and Testing Program (SM&T). Dicho método considera la utilización de reactivos químicos para la extracción de especies catiónicas y especies aniónicas, lo cual representa una ventaja pues no es necesario realizar dos procedimientos diferentes de extracción secuencial para identificar las fracciones de los cationes y los aniones.

2.8. Espectroscopia de absorción atómica

Para la cuantificación de los elementos obtenidos durante la extracción secuencial, suele utilizarse la técnica de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica muy utilizada, ya que brinda la opción de realizar análisis multielemental, porque se pueden determinar de forma cualitativa y cuantitativa más de 70 elementos, además, los límites de detección son muy bajos (del orden de partes por millón, partes por billón y en algunos casos menores concentraciones), adicionalmente, es una técnica rápida y de alta selectividad, ya que los átomos o iones en fase gaseosa, al tener sólo transiciones electrónicas, los espectros se componen de un número limitado de líneas espectrales bien definidas.

La técnica está basada en la absorción de radiación electromagnética, y se cumple la Ley de Beer, sin embargo, como en las técnicas de absorción molecular, puede ser arriesgado llevar a cabo una determinación sin comprobar experimentalmente la linealidad entre la absorbancia y la concentración. Por ello, las determinaciones se llevan a cabo mediante la preparación de una curva de calibración. Ya sea por un método por estándar externo, por estándar interno o por adiciones de estándar.

El primer paso para el análisis por absorción atómica (AA) es la introducción de la muestra, que ha sido llamada el talón de Aquiles de la espectroscopia atómica porque en muchos casos este paso limita la exactitud, precisión y los límites de detección de las mediciones espectrométricas atómicas. El objetivo principal del sistema de introducción de la muestra en la espectroscopia atómica es transferir una porción representativa y reproducible de una muestra al atomizador. Algunos de los métodos para la introducción de la muestra son los siguientes: nebulización neumática, nebulización, vaporización electrotérmica, generación de hidruros, inserción directa, entre otros.

El siguiente paso en el análisis por absorción atómica es la atomización, por medio de la cual, la muestra se volatiliza y se descompone generando átomos o iones en fase gaseosa. Algunos métodos para realizar la atomización son: método

electrotérmico, por plasma acoplado inductivamente, por plasma de corriente continua, por chispa eléctrica, por llama, etc. De ellos, la atomización de llama es el método más reproducible para una muestra líquida.

Una vez que se ha llevado a cabo la atomización, una fuente de radiación externa se aplica al vapor del analito, si dicha fuente es de la longitud de onda apropiada será absorbida por los átomos del analito promoviéndolo a estados excitados y después de unos cuantos nanosegundos, estos átomos excitados se relajan a su estado fundamental mediante la transferencia del exceso de energía a los átomos o moléculas del medio. La fuente de radiación generalmente es una lámpara de cátodo hueco que consiste en un tubo de vidrio que contiene argón o neón a baja presión y dos electrodos. El ánodo suele ser tungsteno, y el cátodo, de forma cilíndrica, está construido con el elemento que se desea determinar.

La radiación pasa a través de un monocromador, cuya finalidad es aislar la línea de resonancia del elemento de interés. Para la mayor parte de los elementos, el problema suele ser sencillo, pues las diferentes líneas suelen estar bastante separadas. Ello hace que no sea necesario un monocromador de alta resolución, y en consecuencia, no demasiado costoso, lo que constituye uno de los factores que han contribuido a que la técnica sea muy utilizada en la práctica ordinaria del análisis.

Las anchuras de rendija juegan un papel importante al determinar la fracción del espectro que incide en el detector. La rendija debe ser lo más estrecha posible, con objeto de reducir la cantidad de radiación emitida por la llama que llega al detector. El detector universalmente usado en absorción atómica es el tubo fotomultiplicador, ya que ningún otro sistema ofrece la misma sensibilidad en el intervalo de longitudes de onda utilizado en esta técnica.

En la figura 9 se puede observar el diagrama de bloques del equipo de absorción atómica, con cada uno de sus componentes principales.

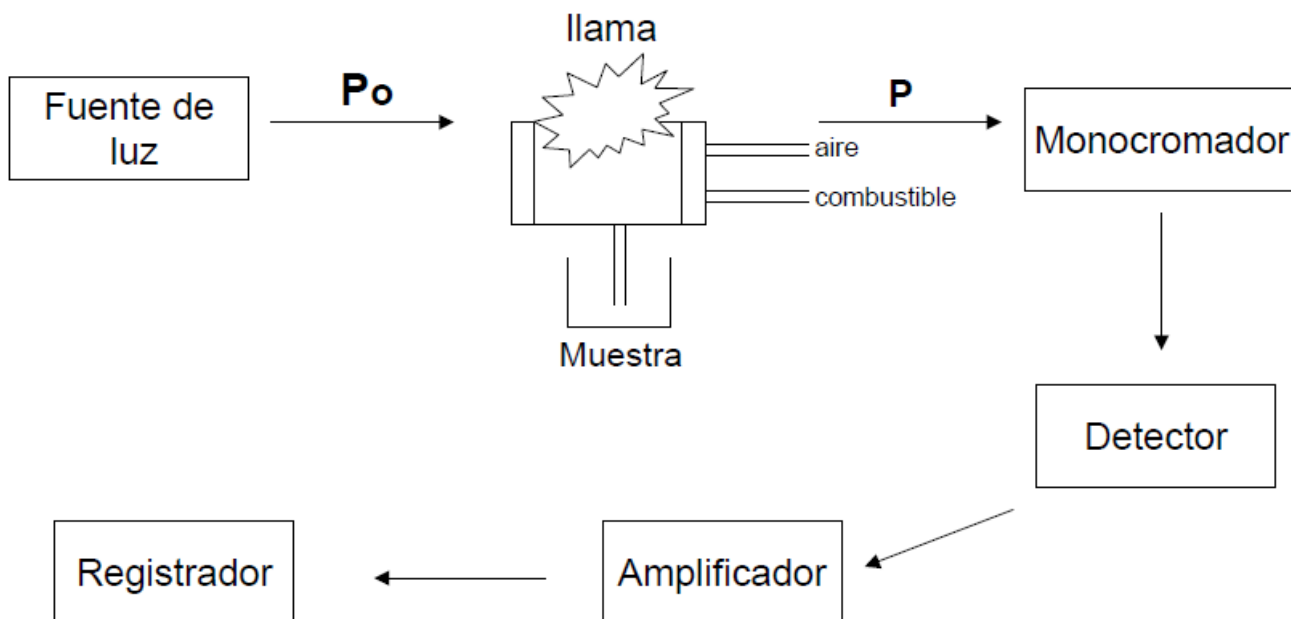


Figura 9. Diagrama de las partes del espectrofotómetro de absorción atómica.

3. Metodología

3.1. Muestreo de rocas calizas y jales mineros.

Se realizó el muestreo de rocas calizas en Zimapán, Hidalgo, en la zona correspondiente a la denominada “Formación Tamaulipas” del periodo cretácico inferior, en las coordenadas N 20°46′21.4″ O 99°25′01.1″ y a un radio de aproximadamente 20 m, además de una altura de 1878.5 m s.n.m.m (Figura 10). La muestra consiste en la selección de rocas calizas cuya identificación se realizó aplicando un par de gotas de una disolución de ácido nítrico al 10% directamente sobre las rocas, con esto es posible observar la intensa efervescencia, que es un parámetro cualitativo de que las rocas tienen un alto contenido en carbonato de calcio, principal componente de las rocas calizas, y además, se asegura que los carbonatos de calcio están disponibles para que puedan reaccionar, a diferencia de otro tipo de rocas calizas en las que, a pesar de estar constituidas en su mayor parte por carbonato de calcio, la efervescencia es menor, ya que su estructura es más

cristalina y por lo tanto más estable. Las rocas fueron golpeadas por un mazo para tener un tamaño de roca promedio de aproximadamente 20 cm de largo y así pudieran transportarse fácilmente. Se recolectaron entre 25 y 30 kg de rocas que fueron colocadas en bolsas de plástico.

Se eligieron estas rocas ya que este tipo de sustrato presenta una mayor eficiencia en el tratamiento de drenaje ácido de mina debido a que, se observa un menor pasivamiento superficial por los óxidos e hidróxidos de hierro y mayor retención del arsénico del Drenaje Ácido de Mina (DAM) observado durante el estudio del tratamiento del DAM generado por los jales mineros de las presas San Miguel Nuevo y Compañía Minera Zimapán en la tesis de doctorado “Evaluación de un sistema basado en rocas calizas, para tratar el drenaje ácido de mina en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo”, de Israel Labastida Núñez.



Figura 10. Zona de recolecta de las rocas calizas y visualización de las mismas a través de todo el terreno.

El muestreo de jales mineros se efectuó en las presas de los jales San Miguel Nuevo, en Zimapán, Hidalgo, cuyas coordenadas de la zona de muestreo son N 20°44'32.1 O 99°23'00.5 Se tomaron dos muestras de forma aleatoria en los lugares en donde se observaron colores rojos y ocre (Figura 11) que son característicos de los hidróxidos de hierro formados por la oxidación de dichos jales y por lo tanto, existe la tendencia de que haya mayor movilidad de los metales. Se recolectaron muestras en dos puntos de la presa de aproximadamente 5 kilogramos, y con una profundidad de hasta 30 cm, habiendo removido la capa que recubría a los jales tomados. Dichas muestras se colocaron en bolsas de plástico para su fácil transporte. Los puntos de muestreo se denominaron SMNP1 y SMNP2 (San Miguel Nuevo Punto 1 y 2, respectivamente, mostrados en la figura 12) los cuales fueron mezclados para generar una sola muestra de jales.



Figura 11. Zona de recolecta de los jales mineros y visualización de los mismos.

La selección de esta presa se basó en las elevadas concentraciones de arsénico en los jales que la conforman, pues para alcanzar el objetivo, que es el tratamiento del drenaje ácido de mina, es necesario generarlo artificialmente en el laboratorio, ya que no es permanente en el sitio, y los jales más alterados proporcionarán las condiciones extremas de generación de DAM.



Figura 12. Ubicación geográfica aproximada de los puntos de muestreo en la presa de jales San Miguel Nuevo, Google Earth ® (2009).

3.2. Tratamiento de rocas calizas.

Las rocas fueron trituradas con un equipo de molienda (Figura 13), proporcionado por el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), para tener un tamaño de partícula menor a 3 mm. Posteriormente, se pasó la roca a través de un tamiz de grado analítico, con un tamaño de hueco entre 0.50 y 1.41 mm, y de esta forma lograr la mayor superficie de contacto y además garantizar que la roca no se disuelva por el pH ácido del drenaje ácido de mina.

Finalmente, una cantidad de roca de aproximadamente 2650 g fue empacada en una columna de policloruro de vinilo, de 50 cm de altura y 10 cm de diámetro interno.



Figura 13. Equipo de molienda del LUGIS.

3.3. Tratamiento de los jales para la obtención del drenaje ácido de mina sintético.

Se utilizó el procedimiento establecido por “*Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water*”, que establece las condiciones para preparar un lixiviado a partir de un sólido.

En este trabajo se pesaron masas de 40 g de jale minero, que se transfirieron a una botella de plástico de 1 L cada una, se les agregaron 800 mL de agua desionizada, para tener una relación sólido-líquido de 1:20; y se llenaron 8 botellas para tener un volumen total de 6.4 L. Posteriormente se introdujeron las botellas en un equipo para lixiviación (Proporcionado por el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, LABQA) durante 18 horas. Transcurrido ese tiempo se filtraron las disoluciones resultantes con ayuda de un equipo milipore, con una membrana de 0.45 μm .

3.4. Determinación de propiedades químicas del lixiviado.

A la disolución resultante de la interacción entre los jales mineros y el agua desionizada, se le nombró drenaje ácido de mina sintético o lixiviado sintético.

Se determinaron las concentraciones de As, Fe, Zn, Cd, Pb, Ca, Na, K, SO_4^{2-} , F^- y Cl^- , así como el pH y el potencial redox, utilizando los siguientes equipos:

- Equipo de absorción atómica por flama Perkin Elmer AAnalyst 100, para la medición de Na y K.
- Equipo de absorción atómica por flama Perkin Elmer AAnalyst 200 para la medición de Fe, Zn, Cd, Ca y Pb.
- Equipo de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 con generador de hidruros HGA 850, para la medición de As.
- Espectrofotómetro de UV-visible Hewlett Packard 8452^a, para la medición de sulfatos.
- Electrodo selectivo Thermo Scientific Orion 5, para la medición de cloruros y fluoruros.
- pHmetro OAKTON®, para medir pH.

Determinación de sulfatos

El análisis de sulfatos fue realizado por turbidimetría, al hacer reaccionar los sulfatos con un exceso de cloruro de bario. Para ello se utilizó un espectrofotómetro de UV-visible marca Hewlett Packard 8452^a.

Determinación de cloruros y fluoruros

Para la determinación de cloruros y fluoruros se utilizó un electrodo selectivo marca Thermo Scientific Orion 5 Star. En ambos casos se usó una curva de calibración, que en el caso de los cloruros fue de 1.0, 10.0 y 100.0 mg/L, y para los fluoruros de 1.0 a 10.0 mg/L. En la medición de fluoruros se añade a la muestra, una disolución de denominada TISAB para evitar la formación los complejos metálicos de fluoruros. La disolución se prepara a partir de ácido acético glacial, cloruro de sodio y citrato de sodio. Mientras que para la medición de cloruros se añade una disolución 5 mol/L de nitrato de litio para fijar de la fuerza iónica.

Determinación de pH

El pH se midió con el equipo OAKTON® 510 series. Este equipo se calibró a partir de las disoluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10.

Determinación de sodio y potasio

Para estos metales se utilizó el equipo de absorción atómica por flama Perkin Elmer AAnalyst 100, a través de la emisión de ambos cationes.

El análisis de los demás elementos se detallará en la sección 3.9. “Análisis de las muestras por absorción atómica

3.5. Montaje del sistema para el tratamiento del DAM con las rocas calizas.



Figura 14. Sistema de bombeo mecánico easy-load II masterflex, modelo 77200-50 y bidón de 5 L de capacidad, después de 6 días de flujo del lixiviado a la columna.



Figura 15. Columna empacada con la roca caliza después de transcurridos 6 días del proceso de remoción.

Se llenó un bidón de plástico de 5 L de capacidad con el lixiviado sintético (Figura 14), después se conectó con una manguera de plástico al bidón y la columna rellena de rocas calizas (Figura 15); la manguera se coloca en un sistema de flujo mecánico (Figura 14), que se ajusta para hacer pasar aproximadamente 500 mL del lixiviado sintético por día del bidón a la columna. Una vez colocado el sistema, se enciende el aparato que hace fluir el lixiviado y se detiene cuando han pasado los 5 L de lixiviado a través de la columna.

3.6. Determinación de las propiedades químicas del lixiviado después de ser pasado a través de la columna.

Una vez que el proceso de remoción de As y metales, a través de la barrera geoquímica, se finiquitó, se determinaron los mismos parámetros (pH y concentraciones de As, Cd, Fe, Pb, Zn, Ca, Na, K, SO_4^{2-} , F^- y Cl^-) que al lixiviado sintético, utilizando los mismos equipos y procedimientos para cada propiedad, de esta se verifica que se han retenido los metales y As en las calizas, y así se puedan comparar los parámetros antes y después de la remoción.

3.7. Extracción secuencial

Para determinar los procesos fisicoquímicos de retención de los metales y arsénico, se realizó la extracción secuencial a la roca caliza, que fue dividida por sección de la columna. Los pasos para la extracción secuencial, se enlistan a continuación:

3.7.1. Tratamiento de las muestras de roca.

Primero se retira la capa superior de la columna, en la que se formaron los aglomerados rojizos. Posteriormente se separó la roca en cuatro secciones de la columna, correspondientes a los intervalos de altura: de 0 a 5 cm, de 5 a 10 cm, de 10 a 25 cm y de 25 a 50 cm, como se muestra en la figura 16.

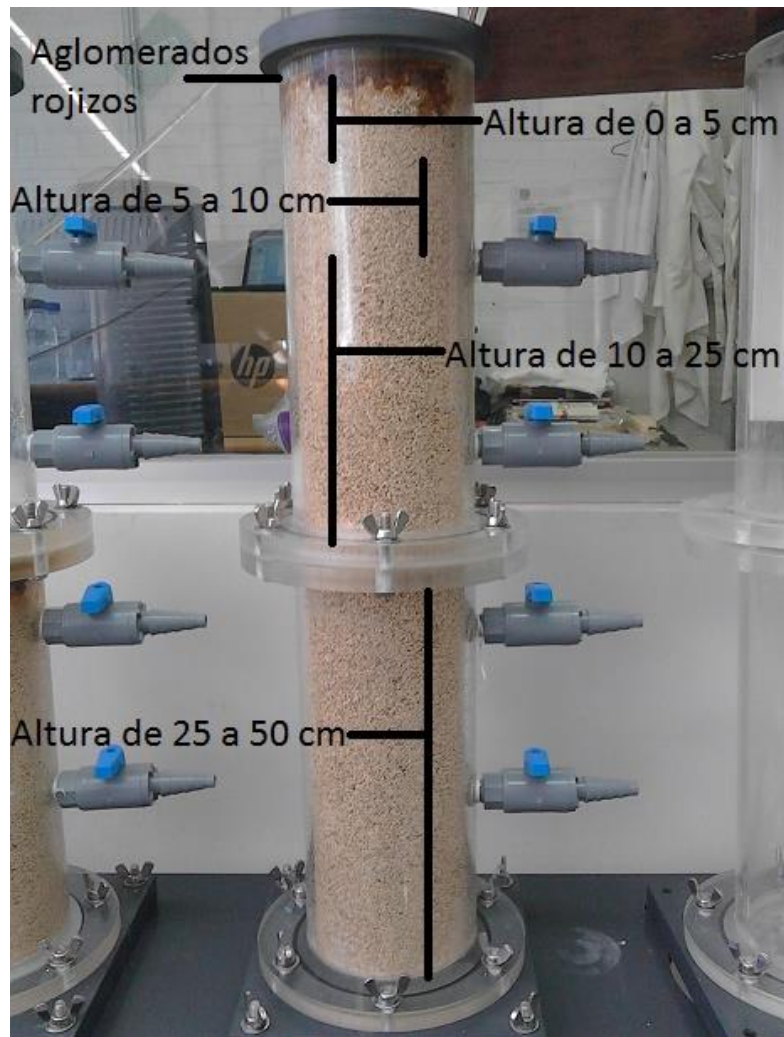


Figura 16. Zonas de separación de la roca en la columna, se aprecian los 5 puntos de separación: aglomerados rojizos, muestras a alturas de 0 a 5 cm, de 5 a 10 cm, de 10 a 25 cm y de 25 a 50 cm.

Las rocas de cada una de secciones de la columna se mezclaron de manera uniforme y se les aplicó el método de cuarteo para tomar aproximadamente 50 g de muestra, a excepción de los aglomerados cuya masa fue de 23 g en total. De las muestras anteriores se tomaron aproximadamente 10 g, se colocaron en vidrios de reloj (Figura17) y se llevaron a sequedad a una temperatura de 110°C durante 4 horas.

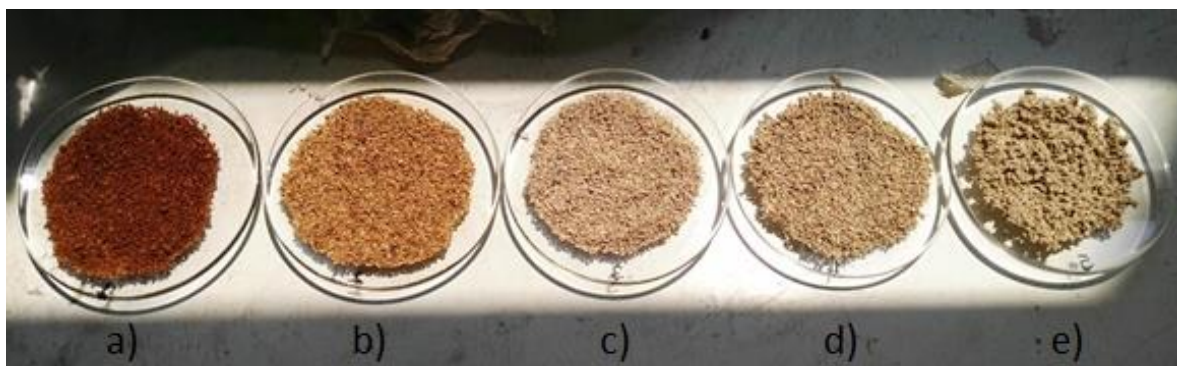


Figura 17. Muestras de las rocas de los diferentes puntos de la columna mostrados en la figura anterior, antes de secar en la estufa. a) Aglomerados rojizos. b) Altura de 0 a 5 cm. c) Altura de 5 a 10 cm. d) Altura de 10 a 25 cm. e) Altura de 25 a 50 cm.

Una vez que las muestras se enfriaron a temperatura ambiente, se pesaron por duplicado masas de aproximadamente 1 gramo de cada una; los valores de masa obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 2. Masas de roca pesadas, para realizar la extracción secuencial.

Zona	Altura (cm)	Masa de muestra 1 (g)	Masa de muestra 2 (g)
1	Aglomerados	1.0056	1.0050
2	De 0 a 5	1.0081	1.0058
3	De 5 a 10	1.0039	1.0058
4	De 10 a 25	1.0169	1.0137
5	De 25 a 50	1.0317	1.0355

Posteriormente se realizó la metodología de la extracción secuencial, que se describe en las siguientes secciones.

3.7.2. Fracción soluble

Se agregaron las masas de roca a matraces Erlenmeyer de 250 mL y se añadieron 30 mL de agua desionizada a cada uno, inmediatamente se pusieron en agitación en un sistema ondulatorio (Figura 18) a 30 rpm por 24 horas. Posteriormente, se transfirieron las mezclas a tubos de plástico haciendo lavados con aproximadamente 10 mL de agua desionizada, estos tubos se colocaron en una centrífuga a 300 rpm durante 15 minutos. Los sobrenadantes se transfirieron a matraces volumétricos de 50.0 mL y se les agregó agua desionizada hasta la marca del aforo. Las disoluciones resultantes se colocaron en envases de plástico de 100 mL.



Figura 18. Muestras en agitación con agua desionizada.

3.7.3. Fracción intercambiable

Los residuos sólidos de la etapa anterior se transfirieron a los mismos matraces volumétricos utilizando 25 mL de la disolución de acetato de sodio (1.0 mol/L, pH=8) cada uno. Las mezclas se pusieron en agitación a 30 rpm durante 18 horas para posteriormente ser transferidas a tubos de plástico para su centrifugación a 300 rpm por 15 minutos. Los sobrenadantes se entregaron en matraces volumétricos de 50.0 mL y se les agregó agua desionizada hasta la marca del aforo. Las disoluciones resultantes se colocaron en envases de plástico de 100 mL.

3.7.4. Fracción carbonatada.

Los residuos sólidos de la extracción anterior se transfirieron a los matraces Erlenmeyer utilizados antes, empleando 40 mL de la disolución de ácido acético (0.11 mol/, pH=2.85) a cada uno. Las mezclas se pusieron en agitación a 30 rpm durante por 16 horas y transcurrido ese tiempo, se vertieron en tubos de plástico para llevar a cabo la centrifugación a 300 rpm por 15 minutos. Los sobrenadantes se recuperaron en matraces volumétricos de 50.0 mL y se les agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo. Las disoluciones se pasaron a envases de plástico de 100 mL.

3.7.5. Fracción reducible (ligada a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn).

Los residuos sólidos de la extracción anterior se transfirieron a los matraces Erlenmeyer usando 40 mL de una disolución de clorhidrato de hidroxilamina (0.5 mol/L, pH=1.5), para posteriormente efectuar la agitación durante 16 horas a 30 rpm. Una vez que terminó la agitación se transfirieron las mezclas a tubos de plástico que se colocaron en la centrífuga para llevar a cabo la separación a 300 rpm durante 15 minutos. Los sobrenadantes se transfirieron a matraces volumétricos de 50.0 mL y se llevaron a la marca del aforo con agua desionizada. Las disoluciones generadas se colocaron en botellas de plástico de 100 mL.

3.7.6. Fracción oxidable (ligada a materia orgánica y sulfuros).

Los residuos sólidos de la extracción anterior se transfirieron a los matraces Erlenmeyer utilizados en las demás etapas mediante 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30%. Las mezclas se dejaron en agitación a 30 rpm durante una hora y transcurrido ese tiempo se llevaron a calentamiento en baño maría a 80 °C, hasta que se observara un volumen de aproximadamente 3 mL, inmediatamente se agregaron 10 mL de peróxido de hidrógeno y se mantuvieron las mezclas en calentamiento, a la misma temperatura, hasta llegar a un volumen de aproximadamente 1 mL, todo el proceso se llevó a cabo en aproximadamente 3 horas. Terminado el calentamiento, se dejaron enfriar los residuos y se agregaron 40 mL de una disolución de acetato de amonio (1.0 mol/L) para posteriormente dejar en agitación a 30 rpm durante 16 horas. Una vez que terminó la agitación se colocaron las mezclas en tubos de plástico para realizar la correspondiente centrifugación a 300 rpm durante 15 minutos. Los sobrenadantes se pasaron a matraces volumétricos de 50.0 mL y se llevaron a la marca del aforo con agua desionizada. Las disoluciones generadas se colocaron en botellas de plástico de 100 mL.

3.7.7. Fracción residual

Los residuos sólidos generados en la extracción anterior se transfirieron a tubos especializados para horno de microondas con la ayuda de 20 mL de agua regia (mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en relación 3:1). Se taparon los tubos y se introdujeron al horno de microondas marca Mars Xpress, a 180 °C durante 35 minutos, en un programa establecido para llevar a cabo la digestión de las muestras. Se sacaron las muestras del horno y se dejaron enfriar. La mezcla restante se pasó a través de un embudo con papel filtro Whatman 4 y el líquido fue recolectado en matraces volumétricos de 50.0 mL, finalmente se agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo.

Una forma simplificada de mostrar las etapas experimentales del proceso de extracción secuencial, se aprecian en la figura 19.

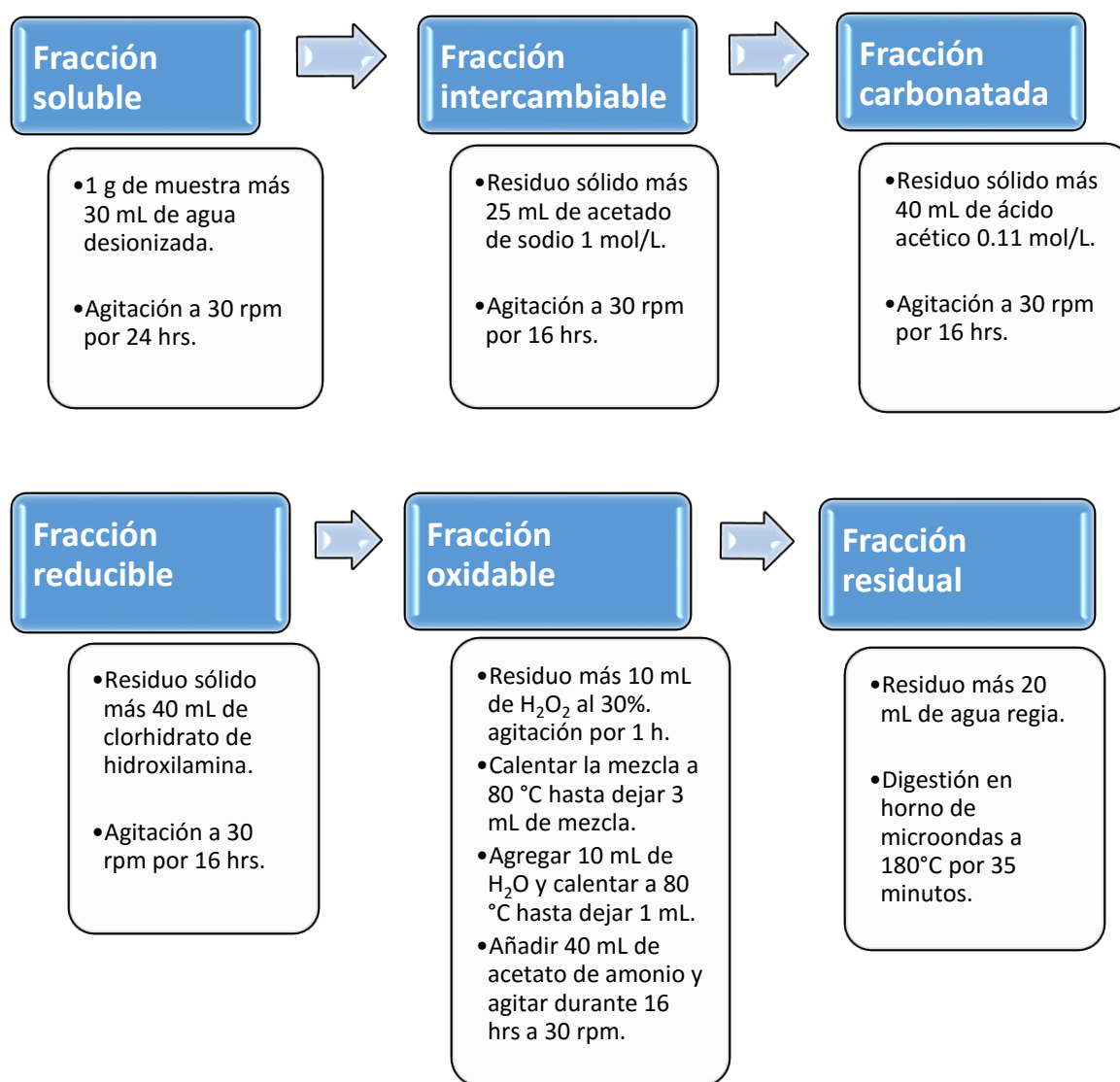


Figura 19. Diagrama del proceso de extracción secuencial.

3.8. Digestión total de rocas calizas

Además de la digestión realizada para la fracción residual, se realizó una digestión total a las rocas calizas de la columna, con el objetivo de determinar la cantidad de metales y arsénico al final de la extracción secuencial y efectuar una comparación con la cantidad de los mismos sin haber aplicado la extracción secuencial, de esta forma se verifica que no se hayan tenido pérdidas durante la extracción.

También se aplicó la digestión total a una muestra del jale minero utilizado para preparar el drenaje ácido de mina sintético, con el fin de determinar las concentraciones de metales y As en el jale.

Para tener un control de calidad sobre las digestiones realizadas, se introdujo una muestra del estándar Soil Montana, que contiene As, Cd, Fe, Pb y Zn.

Se pesaron masas de aproximadamente 1 g de muestra y se colocaron en tubos especializados para horno de microondas.

Muestra	Masa (g)
Aglomerados	0.9996
Roca de 0 a 5	1.0011
Roca de 5 a 10	1.0003
Roca de 10 a 25	1.0004
Roca de 25 a 50	0.9995
Jale SMN	1.0005
Estándar Soil Montana	0.9991

Tabla 3. Masas de las muestras para realizar la digestión total.

A diferencia de la digestión de la fracción residual, se añadieron volúmenes de 1 mL de peróxido de hidrógeno al 30% a los tubos con muestra, para disminuir la reactividad de las muestras y no se genere espuma que ocasionara pérdida de la muestra, esto se realizó hasta completar un volumen de 5 mL de peróxido de hidrógeno. Posteriormente se añadieron 20 mL de agua regia (mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en relación 3:1) a cada tubo, después se taparon y se introdujeron en el horno de microondas aplicando el mismo programa que la

digestión de la fracción residual a una temperatura de 115 °C. Terminada la digestión, se sacaron las muestras del horno y se dejaron enfriar. La mezcla restante se pasó a través de un embudo con papel filtro Whatman 4 y el líquido fue recolectado en matraces volumétricos de 50.0 mL, finalmente se agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo.

3.9. Análisis de las muestras por absorción atómica

Se determinaron las concentraciones de As, Cd, Fe y Zn de cada una de las disoluciones obtenidas durante la extracción secuencial y la digestión total, La metodología empleada para la determinación de cada analito se describe a continuación:

3.9.1. Determinación de Zinc

Se prepararon disoluciones de Zn a partir de un estándar de 1000.0 mg/L de Zn. Se transfirió 1.0 mL del estándar a un matraz volumétrico de 100.0 mL y se agregó agua desionizada hasta llevar a la marca del aforo. De la disolución anterior, se tomaron volúmenes de 1.0 mL, 3.0 mL, 3.0 mL y 5.0 mL, y se transfirieron a matraces volumétricos de 100.0 mL, 100.0 mL, 50.0 mL y 50.0 mL respectivamente, y se les agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo. Las disoluciones preparadas fueron utilizadas para generar una curva de calibración de 0.1 a 1.0 mg/L de Zn. En la figura 20 se aprecia el esquema de preparación de la curva de calibración para realizar las determinaciones.

Para efectuar las mediciones, la longitud de onda de trabajo seleccionada es de 213.86 nm y el coeficiente de determinación de la curva de calibración obtenido fue de 0.9988.

La medición de las muestras se realizó de forma directa en el caso de las disoluciones correspondientes a las fracciones soluble e intercambiable y las de la zona 5 de la columna (Altura de 25 a 50 cm). Para las demás muestras se realizaron diluciones de diferentes magnitudes.

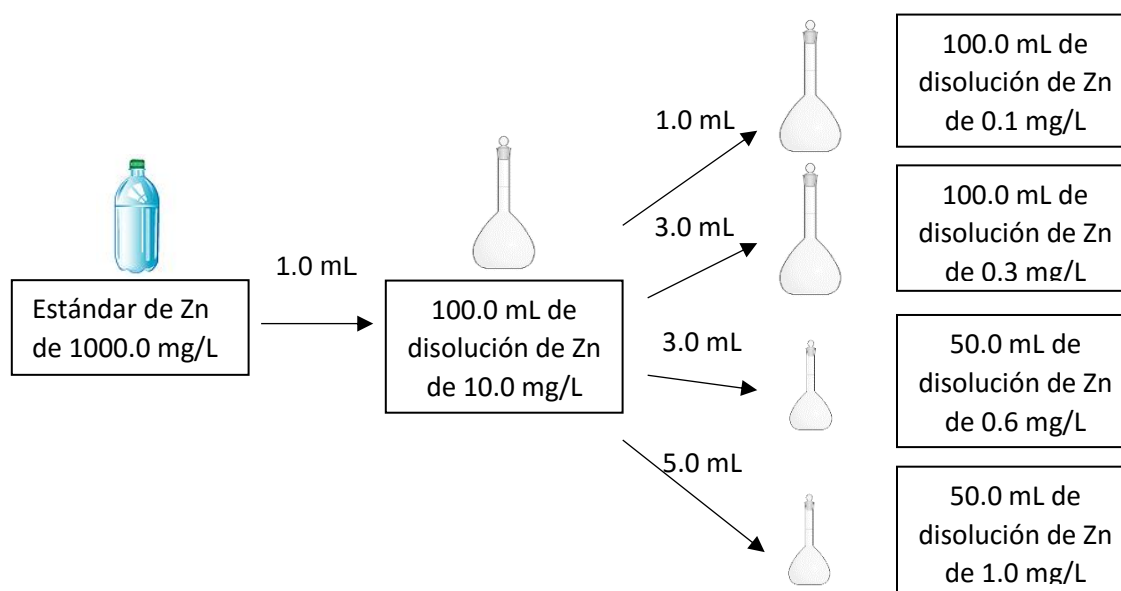


Figura 20. Diagrama de la preparación de la curva de calibración de Zn.

3.9.2. Determinación de Cadmio

Se prepararon disoluciones de Cd a partir de un estándar de 1000.0 mg/L de Cd. Se transfirió 1.0 mL del estándar a un matraz volumétrico de 100.0 mL y se agregó agua desionizada hasta llevar a la marca del aforo. De la disolución anterior, se entregaron volúmenes de 2.0 mL, 5.0 mL y 5.0 mL, en matraces volumétricos de 100.0 mL, 100.0 mL y 50.0 mL respectivamente, y se les agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo. Las disoluciones preparadas fueron utilizadas para generar una curva de calibración de 0.2 a 1.0 mg/L de Cd. El esquema de preparación de las disoluciones para la curva de calibración se muestra en la figura 21.

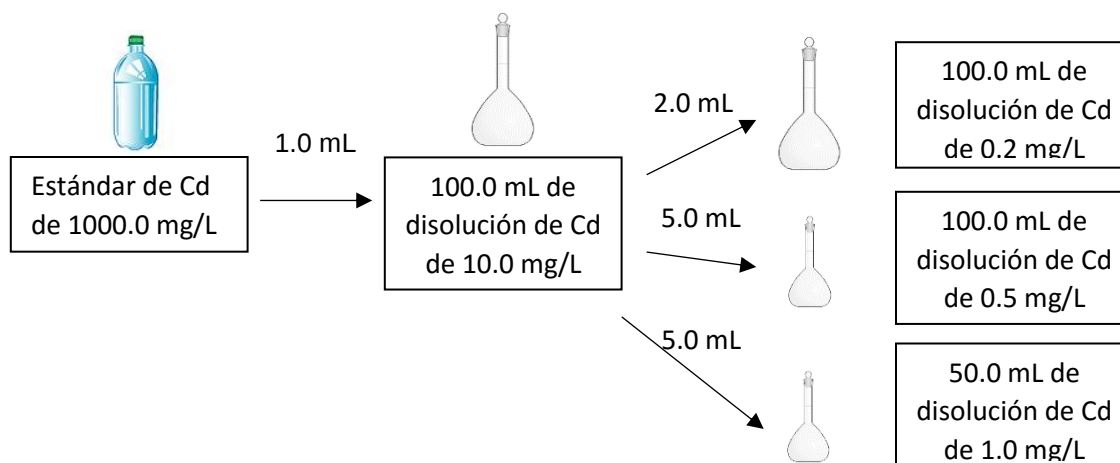


Figura 21. Diagrama de la preparación de la curva de calibración de Cd.

Las mediciones se realizaron a la longitud de onda de trabajo de 228.8 nm y el coeficiente de determinación de la curva de calibración fue de 0.9993.

Las muestras se midieron de forma directa a excepción de dos muestras correspondientes a la zona 1 (aglomerados rojizos) y a la fracción reducible, cuya dilución fue de 1:5.

3.9.3. Determinación de Hierro

Se prepararon disoluciones de Fe a partir de un estándar de 1000.0 mg/L de Fe. Se transfirió 1.0 mL del estándar a un matraz volumétrico de 100.0 mL y se agregó agua desionizada hasta llevar a la marca del aforo. De la disolución anterior, se tiraron volúmenes de 5.0 mL, 10.0 mL y 10.0 mL, en matraces volumétricos de 100.0 mL, 100.0 mL y 50.0 mL respectivamente, y se les agregó agua desionizada hasta llegar a la marca del aforo. Las disoluciones preparadas fueron utilizadas para generar una curva de calibración de 0.5 a 2.0 mg/L de Fe. Se pueden ver los pasos en la figura 22, para preparar las disoluciones de la curva de calibración para determinar la concentración de Fe en las muestras.

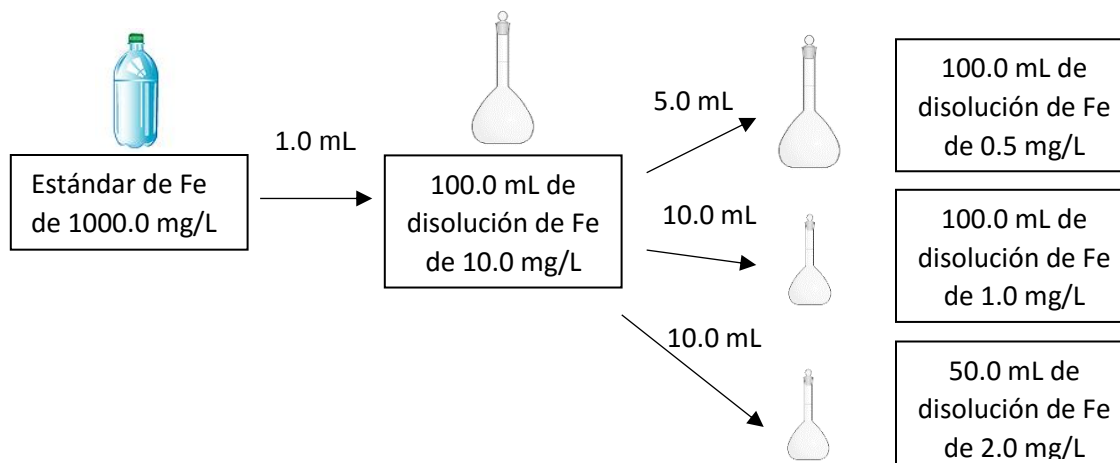


Figura 22. Diagrama de la preparación de la curva de calibración de Fe.

En las mediciones se utilizó la longitud de 288.33 nm y el coeficiente de determinación de la curva de calibración obtenido fue de 0.9999.

Se realizaron diluciones de algunas muestra y otras se midieron de forma directa.

3.9.4. Determinación de Arsénico

La determinación de arsénico se realizó en bloques de 20 muestras, debido a que durante la realización de la técnica, el equipo generador de hidruros puede llegar a taparse, y en consecuencia, la preparación de las muestra resultaría un desperdicio de reactivos químicos.

Para el análisis de los tres lotes se prepararon disoluciones de As a partir de un estándar de 1000.0 mg/L de As. Se transfirió 1.0 mL del estándar a un matraz volumétrico de 100.0 mL y a su vez, se transfirió 1.0 mL de esta disolución a otro matraz volumétrico de 100.0 mL. Con la disolución anterior se prepararon disoluciones de 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 7.0 μ /L de As, para realizar la curva de calibración. Previo a llevar a la marca del aforo con agua desionizada, se agregaron a las disoluciones anteriores 10 mL de HCl concentrado y 5 mL de KI al 10%, para tener una pre-reducción de arsénico, puesto que el As será medido como Arsina

(AsH₃), en donde el arsénico tiene estado de oxidación (III). Para la obtención del gas arsina, se requiere de borohidruro de sodio como agente reductor, que se introduce por medio del equipo de generador de hidruros (Figura 23).

En las mediciones, la longitud de onda de trabajo fue de 193.7 nm, y los coeficientes de determinación de las curvas de calibración preparadas para cada lote fueron 0.9992, 0.9975 y 0.9985.

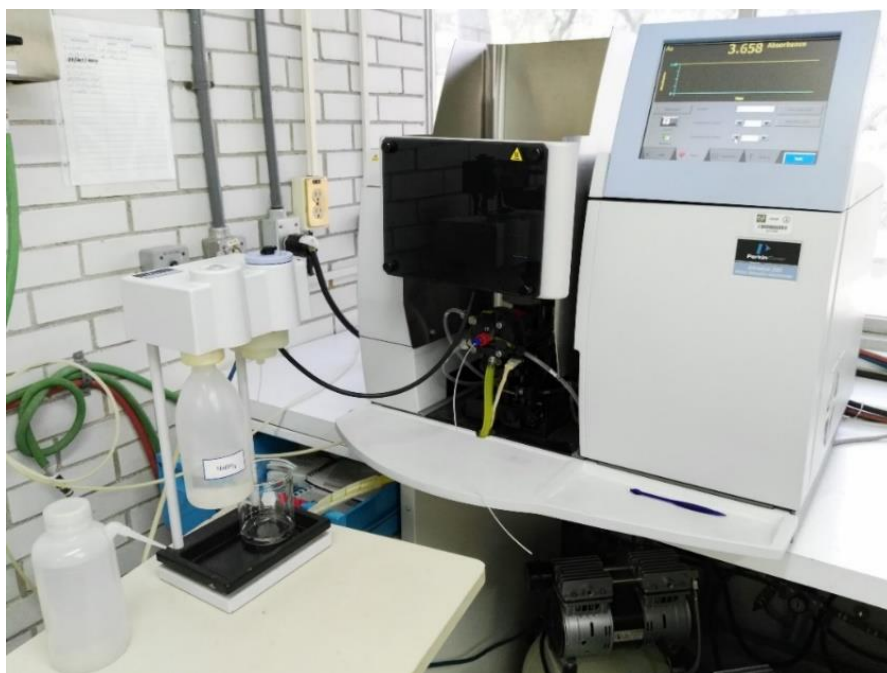


Figura 23. Equipo de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 con generador de hidruros HGA 850, para la medición de As.

4. Resultados

4.1. Determinación de propiedades del drenaje ácido de mina sintético

Después de aplicar el procedimiento para preparar el drenaje ácido de mina artificial, fue necesario realizar las determinaciones de las propiedades fisicoquímicas, principalmente para identificar si contiene arsénico, zinc, cadmio, hierro y plomo disueltos. De los cinco elementos, solamente el plomo está por debajo del límite de detección (0.2 mg/L), por lo que se descartó para el fraccionamiento geoquímico. Los otros cuatro elementos se encontraron en concentraciones superiores a los límites permisibles establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, por lo que la concentración del arsénico fue 450 veces mayor que el límite permisible; el zinc tiene una concentración 41 veces mayor que el límite permisible; el contenido de cadmio es 296 veces mayor la concentración que el límite permisible; en tanto que la concentración del hierro es 1093 veces mayor que el límite permisible.

Además de los elementos anteriores, se determinaron las concentraciones de algunos aniones como sulfatos, cloruros y fluoruros, que aunque no son parte del fraccionamiento, son especies que pueden ocasionar daños a la salud si se encuentran por encima del límite permisible, por lo que es de suma importancia su determinación. Los sulfatos se encontraron en una concentración 7 veces mayor que el límite permisible; en tanto que los cloruros tienen una concentración casi 400 veces menor que el límite permisible, y la concentración de los fluoruros es 4 veces mayor que el límite permisible. También se determinaron las concentraciones de sodio, potasio y calcio para identificar si algunos otros metales que contenga el drenaje ácido, pueden ser eliminados.

Otros parámetros determinados fueron el pH y el potencial de reducción (Eh). Dichos valores fueron requeridos para determinar las posibles formas en las que se encontraban los metales en el drenaje ácido artificial, según el pH y el Eh, en los cuales también se consideraron las concentraciones de las demás especies medidas.

Tabla 4. Valores de los parámetros en el drenaje ácido de mina artificial.

Especie o propiedad	Valor determinado
As	22.5 mg/L
Zn	205 mg/L
Cd	1,48 mg/L
Fe	328 mg/L
Pb	N.D.
Ca	412 mg/L
Na	N.D.
K	N.D.
Sulfatos	2817,4 mg/L
Cloruros	0,63 mg/L
Fluoruros	6,16 mg/L
pH	2.69
Eh	436 mV

Con el bajo valor de pH del drenaje ácido artificial, así como los metales y arsénico disueltos en el mismo, se puede corroborar que los valores de las propiedades determinadas del lixiviado obtenido entran en los intervalos de características que tiene un drenaje ácido de mina obtenido de forma natural estipuladas por Dueñas (2010), como son: pH entre 1.5 y 5.0, concentración de sulfatos superior a 2000 mg/L, alta concentración de Fe y metales disueltos.

Para identificar las formas en las que se encuentran los metales y As en el lixiviado sintético, se utilizó el programa “Geochemist Workbench”, que incluye a todas las especies posibles según el pH, Eh y los iones presentes con sus respectivas

concentraciones. A partir de los datos anteriores se obtuvieron los diagramas de Pourbaix para el arsénico, el hierro y el zinc. El programa no incluía al cadmio para la obtención de su diagrama, por lo que se omite, sin embargo, en valores de pH ácidos el cadmio se encuentra libre, y es hasta valores de pH superiores a 9, que los hidróxidos de cadmio empiezan a predominar.

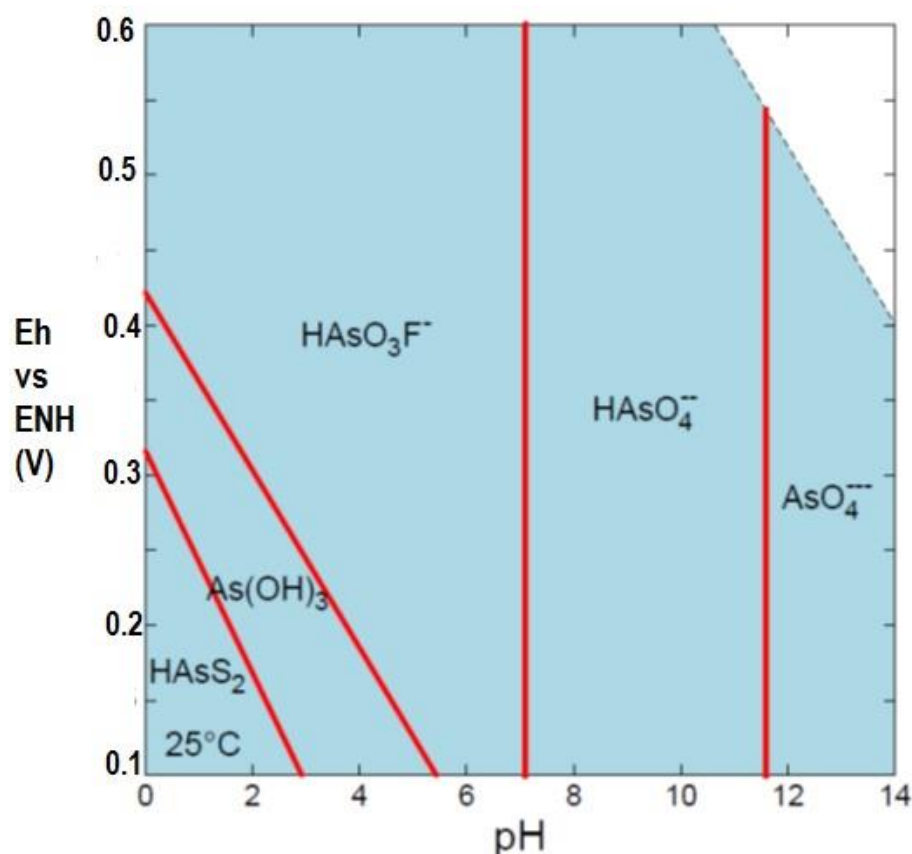


Figura 24. Diagrama de Pourbaix para el arsénico, considerando la concentración de las especies medidas en el lixiviado sintético.

En el diagrama de Pourbaix de As (Figura 24), se pueden apreciar las distintas especies en las que se podría encontrar el arsénico en disolución acuosa según el pH y el Eh. Sin embargo, la especie de interés es aquella que predomina al pH de 2.69 y Eh de 0.436 V, que son las condiciones del lixiviado sintético. Al analizar el diagrama, la especie predominante en el lixiviado es HAsO_3F^- que es un fluorodiarсениato, en donde el arsénico se encuentra en estado de oxidación (V).

Con base en esta aproximación, se puede tener una idea de cuál es la especie de arsénico que será retenida en la barrera de rocas calizas, además de cómo se relacionaría esta especie con cada una de las fracciones en las rocas.

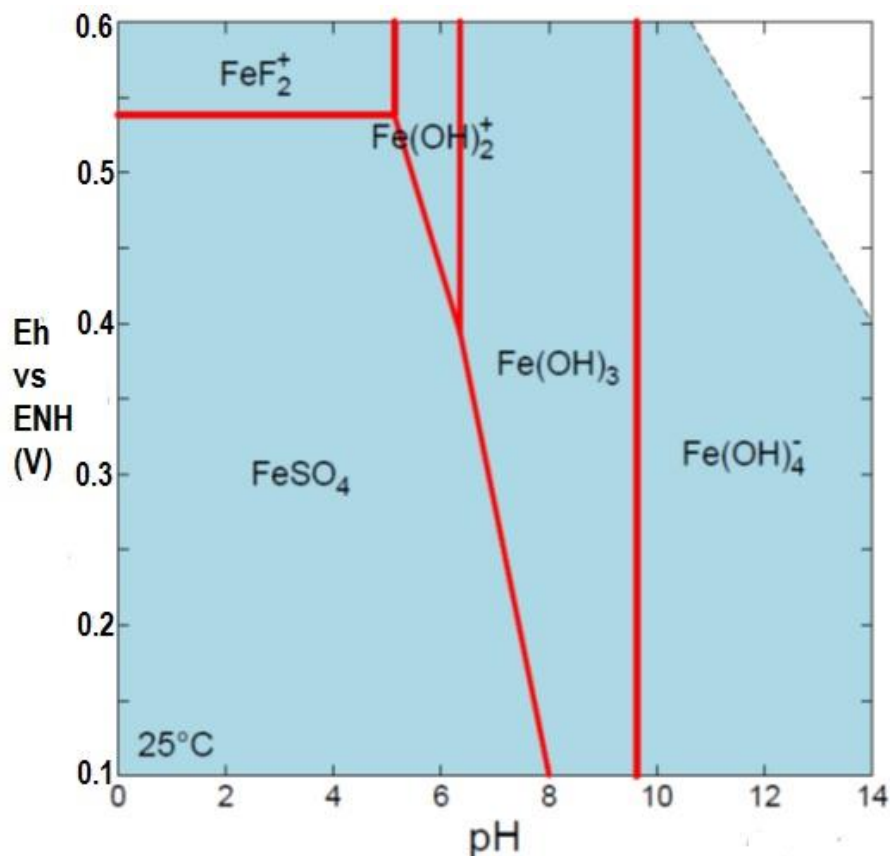


Figura 25. Diagrama de Pourbaix para el hierro, considerando la concentración de las especies medidas en el lixiviado sintético.

En cuanto al diagrama del hierro (Figura 25), se aprecian las especies de hierro (III), y como única especie del hierro (II), el FeSO_4 , que tiene como particularidad, ser la especie predominante en el drenaje ácido de mina sintético ($\text{pH}=2.65$ y $\text{Eh}=0.436$ V). Además, por la alta solubilidad del sulfato ferroso en agua (29.5 g/L), el hierro (II) se encontrará como el catión libre Fe^{2+} , el cual sería retenido en la barrera de rocas calizas, y al conocer la especie retenida, se pueden aproximar los procesos de retención en cada fracción de las rocas.

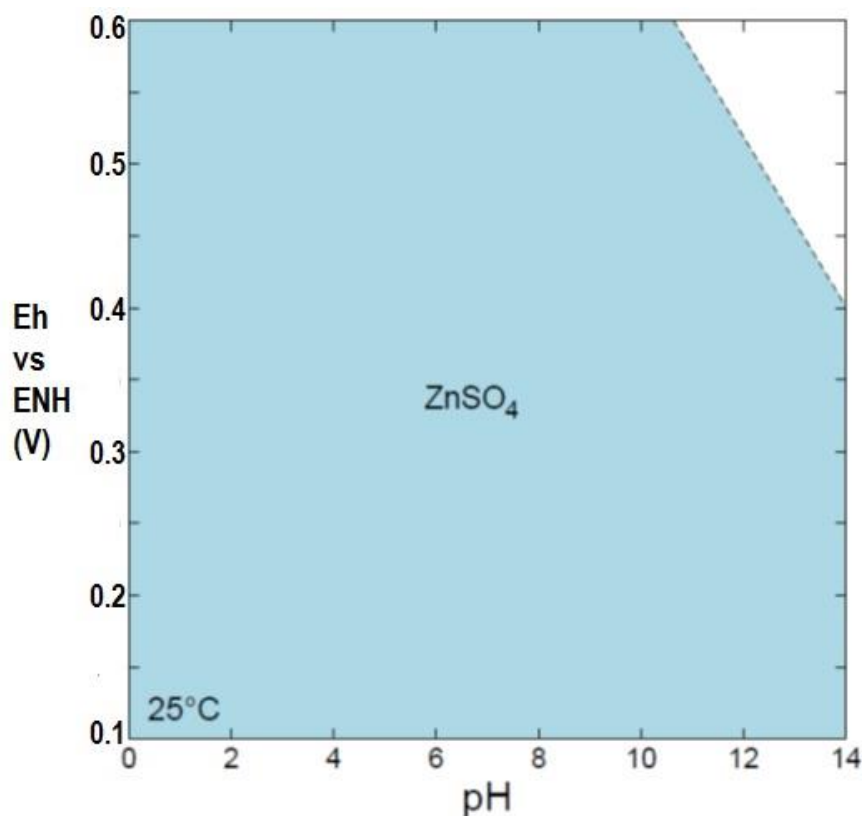


Figura 26. Diagrama de Pourbaix para el hierro, considerando la concentración de las especies medidas en el lixiviado sintético.

En el diagrama de Pourbaix obtenido para el zinc (Figura 26), sólo se considera al sulfato de zinc, cuya solubilidad en agua es de 57.7 g/100 mL, por lo que el zinc se encontrará como el ion Zn^{2+} . Para el cadmio, se ha considerado que tiene la misma tendencia que el zinc, por lo que también se encontraría como el ion Cd^{2+} , y ambos quedarían retenidos en la barrera de rocas calizas como cationes, en algunas de las fracciones geoquímicas.

4.2. Determinación de propiedades del drenaje ácido de mina sintético después del tratamiento con las rocas calizas

Una vez que se llevó a cabo el tratamiento del drenaje ácido sintético con la barrera de rocas calizas, se procedió a medir las mismas propiedades que el lixiviado sintético, con el objetivo principal de verificar que los metales y arsénico fueron retenidos en las rocas, para poder realizar el fraccionamiento geoquímico.

Tanto el hierro como el zinc y el cadmio, se encontraron por debajo de los límites de detección, que es de 0.05 mg/L para los tres metales. Sin embargo, la concentración del arsénico fue de 0.084 mg/L, que aún es más de 3 veces mayor que el límite permisible.

En cuanto a los aniones, los sulfatos disminuyeron en un 18.3% de la concentración inicial, sin embargo, aún no cumple con el límite permisible por la NOM-127-SSA1-1994. Los fluoruros disminuyeron en un 96.3% de la concentración inicial y además, con esta concentración se cumple el límite establecido en la norma para fluoruros. En cuanto a los cloruros, la concentración aumentó 176 veces, sin embargo, la concentración aún se encuentra por debajo del límite permisible para cloruros.

Para calcio, sodio y potasio, se tuvieron aumentos en la concentración de los tres, por lo que este incremento se puede atribuir a la aportación de estos elementos por parte de la roca caliza, siendo calcio el elemento que presentó mayor aumento debido a la posible disolución de la calcita por el medio ácido.

Además, el drenaje ácido de mina tratado con las calizas tiene un pH de 8.17, que es un valor aceptado por la NOM-127-SSA1-1994.

Con estos resultados se puede confirmar que la barrera con rocas calizas es un método eficaz en el tratamiento de drenaje ácido, que no sólo aumenta el pH del mismo, sino que elimina metales pesados, arsénico, fluoruros y sulfatos.

Cabe mencionar que otros elementos pueden ser incorporados en el agua, y su posible tratamiento se abordará en las conclusiones de este trabajo.

Tabla 5. Valores de los parámetros del drenaje ácido de mina antes y después del tratamiento con calizas. *No detectable.

Especie o propiedad	Valor determinado antes del tratamiento	Valor determinado después del tratamiento	Límites permisibles
As	22.5 mg/L	0.084 mg/L	0.025 mg/L
Zn	205 mg/L	N.D.*	5.0 mg/L
Cd	1,48 mg/L	N.D.*	0.005 mg/L
Fe	328 mg/L	N.D.*	0.3 mg/L
Ca	412 mg/L	929 mg/L	500.0 mg/L
Na	N.D.*	95,7 mg/L	200.0 mg/L
K	N.D.*	8,03 mg/L	-
Sulfatos	2817,4 mg/L	2301 mg/L	400.0 mg/L
Cloruros	0,63 mg/L	110,8 mg/L	250.0 mg/L
Fluoruros	6,16 mg/L	0,224 mg/L	1.5 mg/L
pH	2.69	8,17	6.5 – 8.5

En la tabla 5 se pueden apreciar los valores determinados de las propiedades del drenaje ácido de mina antes y después del tratamiento con las rocas calizas, además se muestran los límites permisibles estipulados por la NOM-127-SSA1-1994.

4.3. Fraccionamiento geoquímico

Se ha considerado una masa de entrada a la columna cada elemento, y se asume que pasaron a través de la columna los 5 L utilizados en la metodología y que los elementos fueron casi totalmente removidos en la barrera de rocas. Con estas aseveraciones, la cantidad en masa de cada elemento que ingreso a la columna con rocas calizas, fueron las siguientes:

Tabla 6. Masas de elementos que ingresaron a la columna.

Elemento	Masa (mg)
As	112,5
Zn	1025
Cd	7,4
Fe	1640

4.3.1. Zn

Después de la realización de la extracción secuencial, se procedió a determinar la cantidad de zinc en cada una de las muestras obtenidas a lo largo de la columna (desde la zona 1 hasta la zona 5). Las concentraciones de zinc en las muestras, se plasma en la siguiente tabla:

Tabla 7. Concentraciones promedio de zinc (mg/L) en cada fracción de cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	BLD*	BLD*	14,25	41,5	5,625	73,75
2 (0 - 5 cm)	BLD*	0,21	13,5	23,25	3,6	11,15
3 (5 - 10 cm)	BLD*	0,24	5,875	9,5	2,075	4,6
4 (10 - 25 cm)	BLD*	BLD*	0,295	1,01	0,43	1,35
5 (25 - 50 cm)	BLD*	BLD*	BLD*	0,06	0,06	0,34

*Bajo el límite de detección, en las condiciones operatorias.

Una representación de gráfico circular permite visualizar de manera más adecuada estos resultados. Para la realización de los gráficos circulares, se consideró la masa de zinc que quedó en un gramo de roca de cada fracción de la columna a cada una de las alturas, de esta forma se realiza la corrección pertinente de las masas pesadas para la extracción secuencial. El cálculo se hizo a partir de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{m \text{ (mg)}}{V \text{ (L)}}$$

En donde se despejó la masa, y se considera como la concentración a los valores mostrados en la tabla anterior y así como un volumen de 50.0 mL de cada muestra.

Los resultados obtenidos se representan en la tabla siguiente:

Tabla 8. Masas de zinc (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción de cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	0,000	0,000	0,713	2,075	0,281	3,688
2 (0 - 5 cm)	0,000	0,011	0,675	1,163	0,180	0,558
3 (5 - 10 cm)	0,000	0,012	0,294	0,475	0,104	0,230
4 (10 - 25 cm)	0,000	0,000	0,015	0,051	0,022	0,068
5 (25 - 50 cm)	0,000	0,000	0,000	0,003	0,003	0,017

En las figuras 27, 28, 29, 30 y 31 se muestran los gráficos circulares del fraccionamiento del Zn en cada una de las zonas de la columna.

Figura 27. Gráfico del fraccionamiento de Zn en la zona 1 (aglomerados rojizos). El 100% de la masa del zinc en los aglomerados rojizos es 6.724 mg.

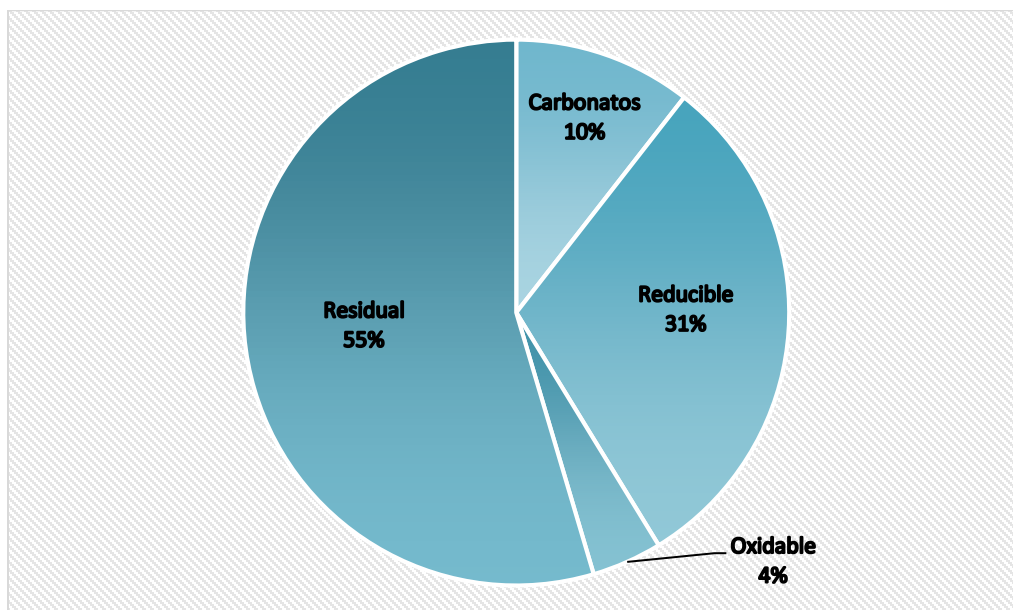


Figura 28. Gráfico del fraccionamiento de Zn en la zona 2 de la columna (altura de 0 a 5 cm). El 100% de la masa del zinc en la zona 2 es 2.568 mg.

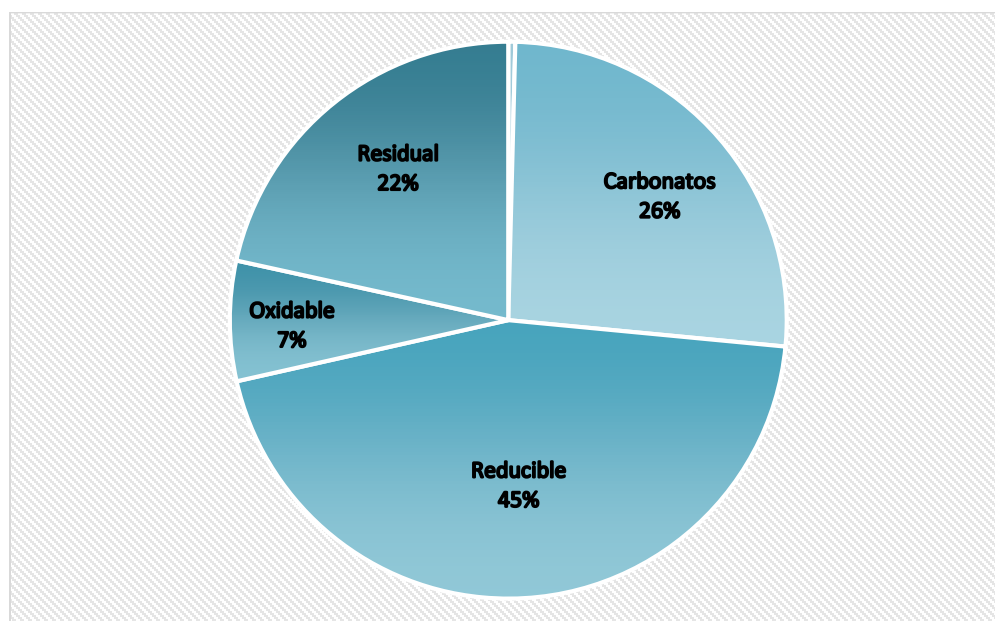


Figura 29. Gráfico del fraccionamiento de Zn en la zona 3 de la columna (altura de 5 a 10 cm). El 100% de la masa del zinc en la zona 3 es 1.112 mg.

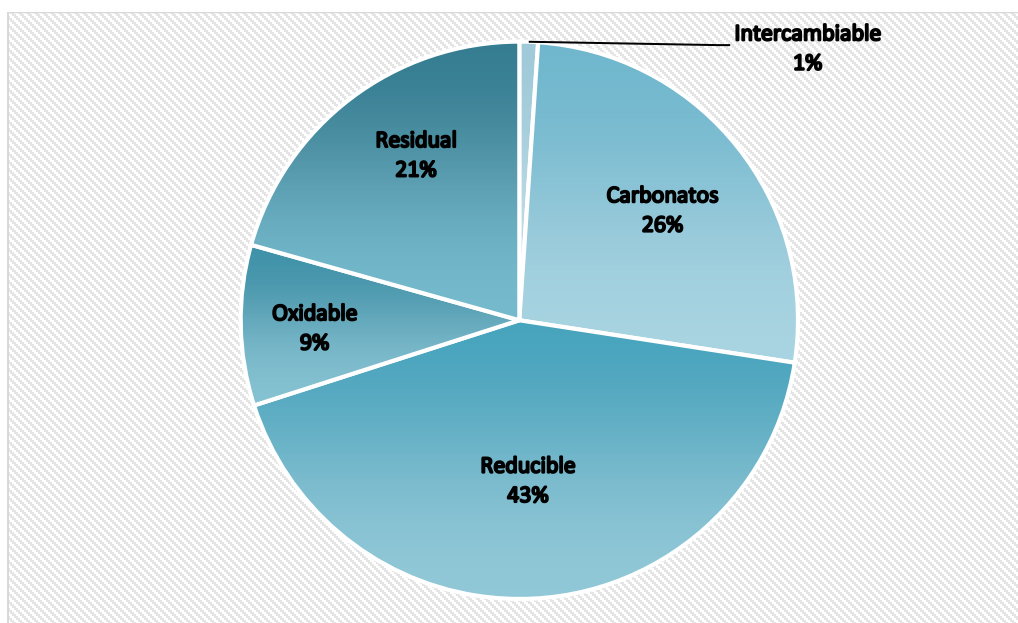


Figura 30. Gráfico del fraccionamiento de Zn en la zona 4 de la columna (altura de 10 a 25 cm). El 100% de la masa del zinc en la zona 4 es 0.154 mg.

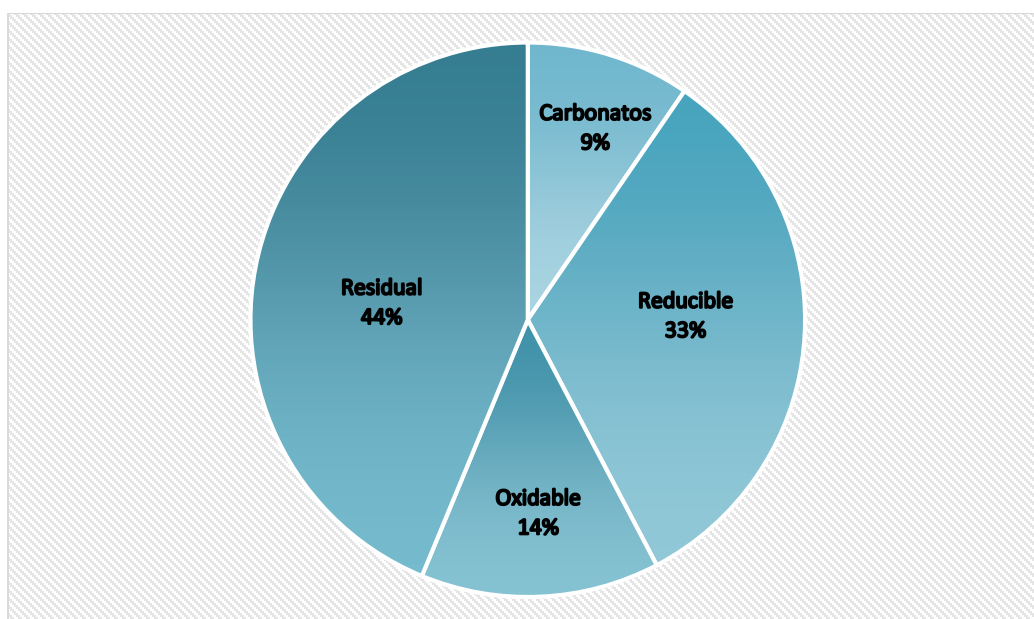
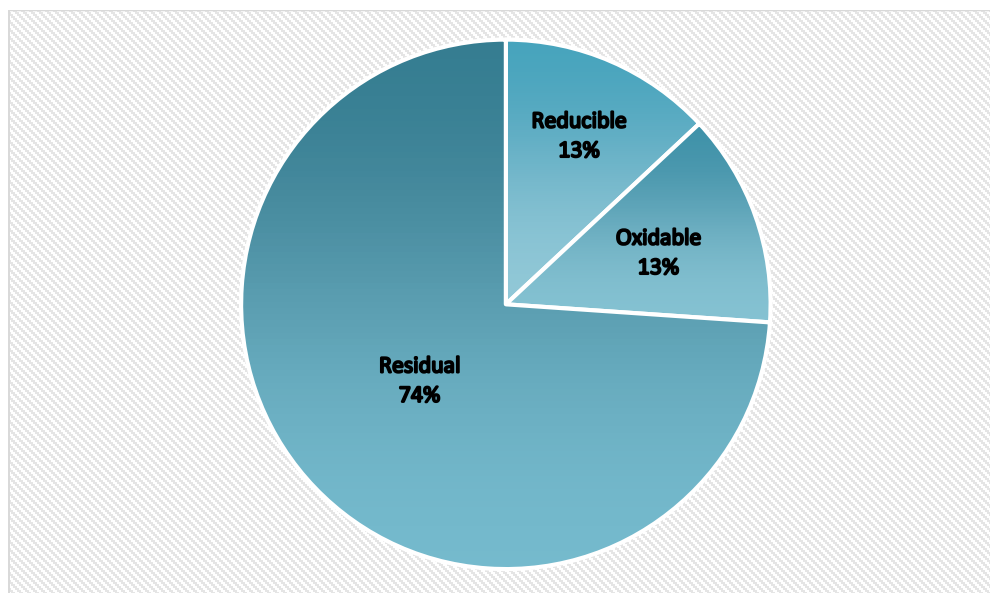


Figura 31. Gráfico del fraccionamiento de Zn en la zona 5 de la columna (altura de 25 a 50 cm). El 100% de la masa del zinc en la zona 5 es 0.024 mg.



4.3.2. Cd

Una vez realizada la extracción secuencial, se procedió a determinar la cantidad de cadmio en cada una de las muestras obtenidas a lo largo de la columna. La concentración de cadmio en la disolución, se muestra en la tabla 9.

Para visualizar de manera más adecuada, nuevamente se realizaron gráficos circulares bajo las mismas consideraciones que en el caso del Zn (Sección 4.3.1. Zn, página 63).

Los gráficos circulares del fraccionamiento del Cd en cada zona de la columna corresponden a las figuras 30 y 31.

Tabla 9. Concentraciones promedio de cadmio (mg/L) en cada fracción de cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	BLD*	BLD*	0,165	1,6	0,13	0,32
2 (0 - 5 cm)	BLD*	BLD*	0,065	0,57	0,05	BLD*
3 (5 - 10 cm)	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*
4 (10 - 25 cm)	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*
5 (25 - 50 cm)	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*	BLD*

*Bajo el límite de detección, en las condiciones operatorias.

Tabla 10. Masas de cadmio (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción de cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	0,0000	0,0000	0,0083	0,0800	0,0065	0,0160
2 (0 - 5 cm)	0,0000	0,0000	0,0033	0,0285	0,0025	0,0000
3 (5 - 10 cm)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4 (10 - 25 cm)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4 (10 - 25 cm)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Figura 32. Gráfico del fraccionamiento del Cd en la zona 1 de la columna (aglomerados rojizos). El 100% de la masa del cadmio en la zona 1 es 0.1112 mg.

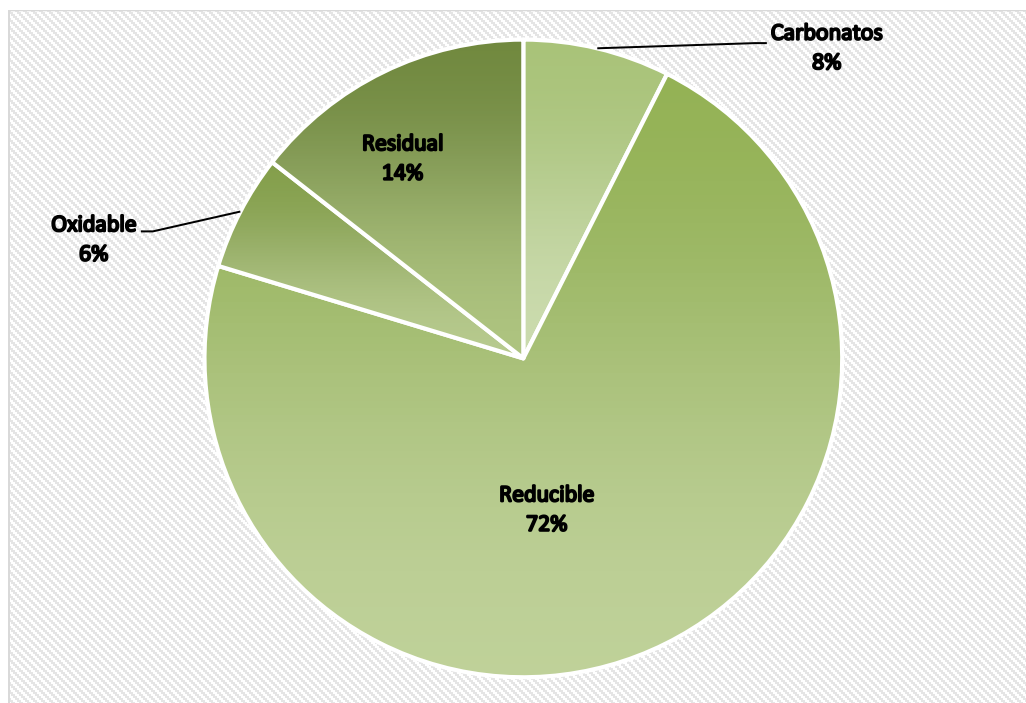
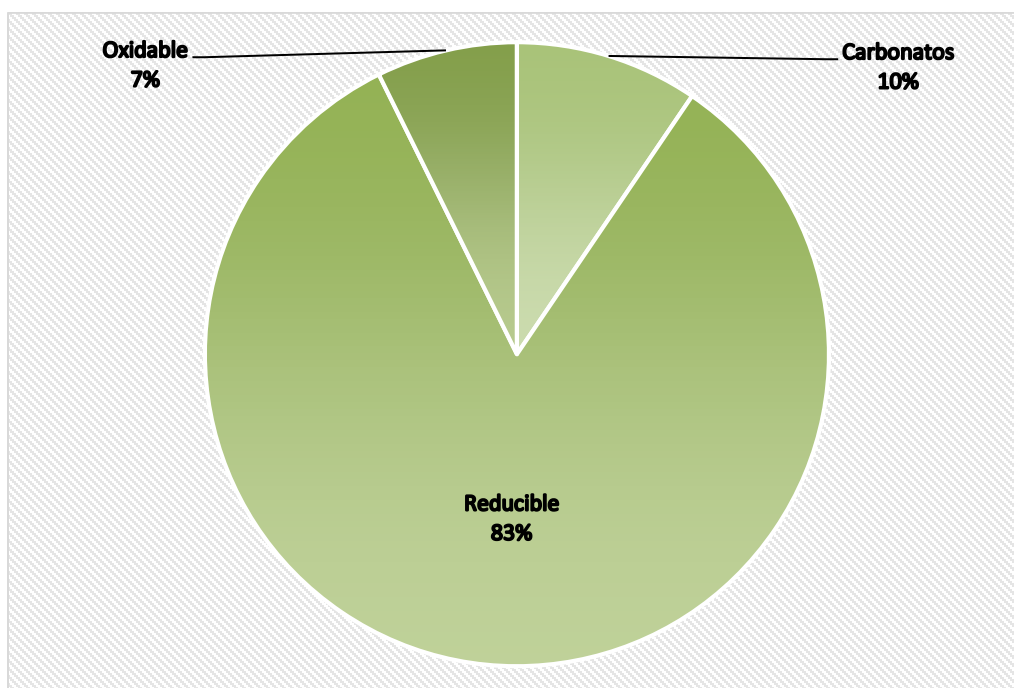


Figura 33. Gráfico del fraccionamiento del Cd en la zona 2 de la columna (altura de 0 a 5 cm). El 100% de la masa del cadmio en la zona 2 es 0.0380 mg.



4.3.3. Fe

Cuando se terminó la extracción secuencial y se obtuvieron las muestras, se determinaron las concentraciones de hierro en las mismas, las cuales se plasmas en la tabla siguiente:

Tabla 11. Concentraciones promedio de hierro (mg/L) en cada fracción de cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	BLD*	BLD*	0,08	15,75	BLD*	784,17
2 (0 - 5 cm)	BLD*	BLD*	0,075	5,6	BLD*	179,325
3 (5 - 10 cm)	BLD*	BLD*	0,08	0,58	BLD*	55,34
4 (10 - 25 cm)	BLD*	BLD*	0,085	0,38	BLD*	54,535
5 (25 - 50 cm)	BLD*	BLD*	0,085	0,4	BLD*	61,515

*Bajo el límite de detección, en las condiciones operatorias.

Tomando en cuenta las mismas consideraciones que para los dos metales anteriores, se realizaron gráficos circulares del fraccionamiento del hierro (Figuras 34, 35, 36, 37 y 38) en cada zona de la columna.

Tabla 12. Masas de hierro (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción en cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	0,0000	0,0000	0,004	0,7875	0,0000	39,2085
2 (0 - 5 cm)	0,0000	0,0000	0,0037	0,28	0,0000	8,9662
3 (5 - 10 cm)	0,0000	0,0000	0,004	0,029	0,0000	2,767
4 (10 - 25 cm)	0,0000	0,0000	0,0042	0,019	0,0000	2,7267
5 (25 - 50 cm)	0,0000	0,0000	0,0042	0,02	0,0000	3,0757

Figura 34. Gráfico del fraccionamiento del Fe en la zona 1 de la columna (aglomerados rojizos). El 100% de la masa del hierro en la zona 1 es 40 mg.

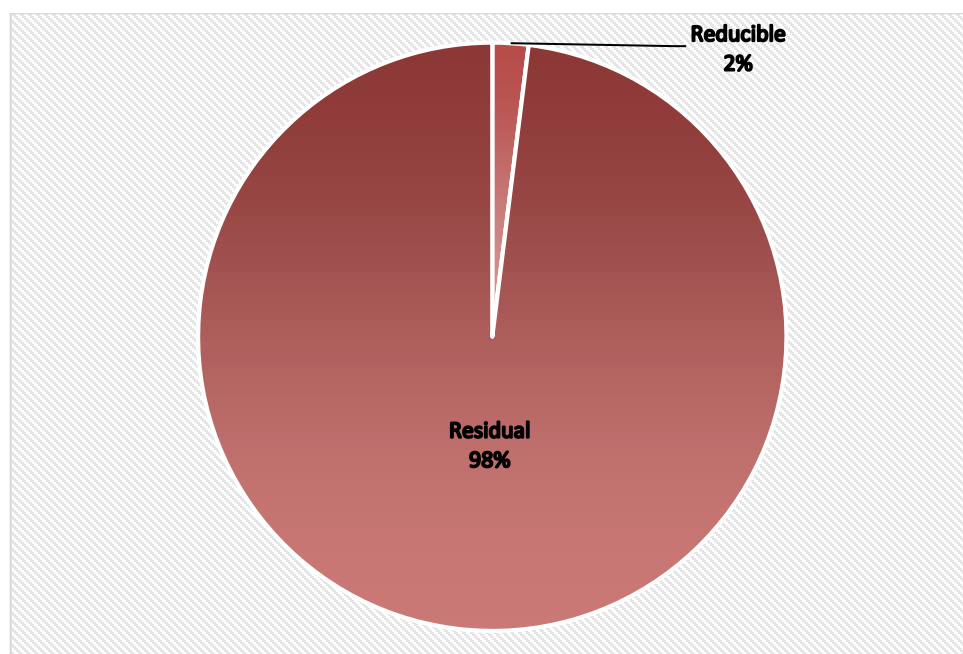


Figura 35. Gráfico del fraccionamiento del Fe en la zona 2 de la columna (altura de 0 a 5 cm). El 100% de la masa del hierro en la zona 2 es 9.25 mg.

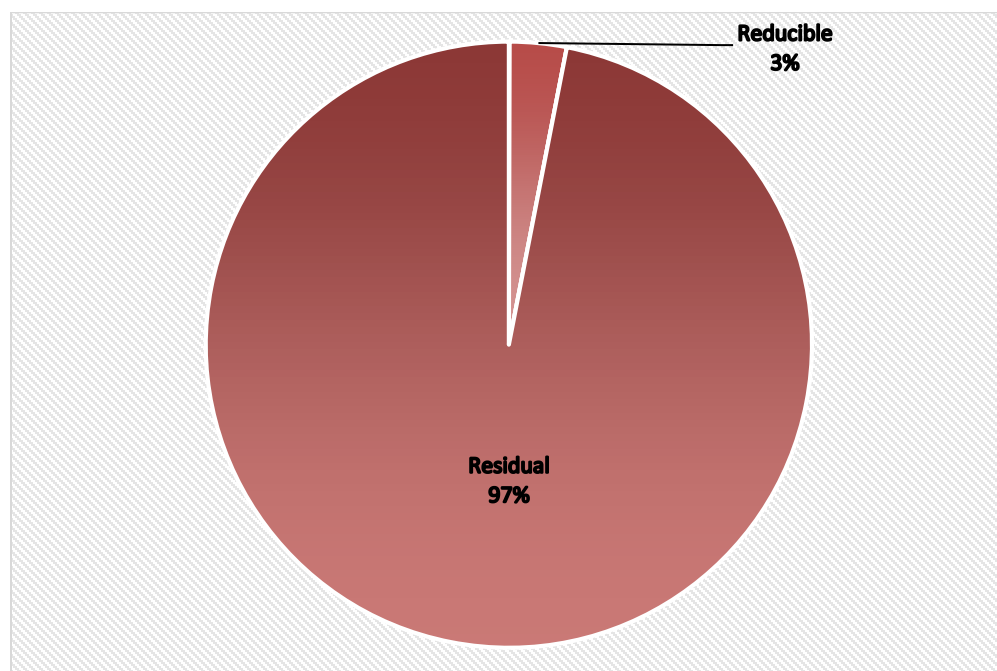


Figura 36. Gráfico del fraccionamiento del Fe en la zona 3 de la columna (altura de 5 a 10 cm). El 100% de la masa del hierro en la zona 3 es 2.8 mg.

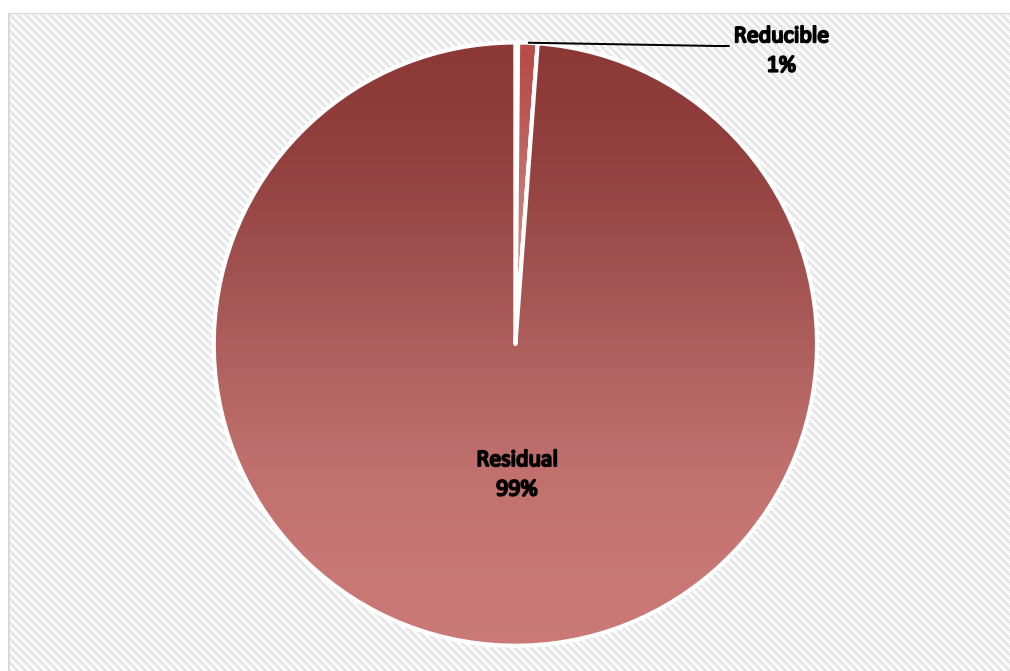


Figura 37. Gráfico del fraccionamiento del Fe en la zona 4 de la columna (altura de 10 a 25 cm). El 100% de la masa del hierro en la zona 4 es 2.75 mg.

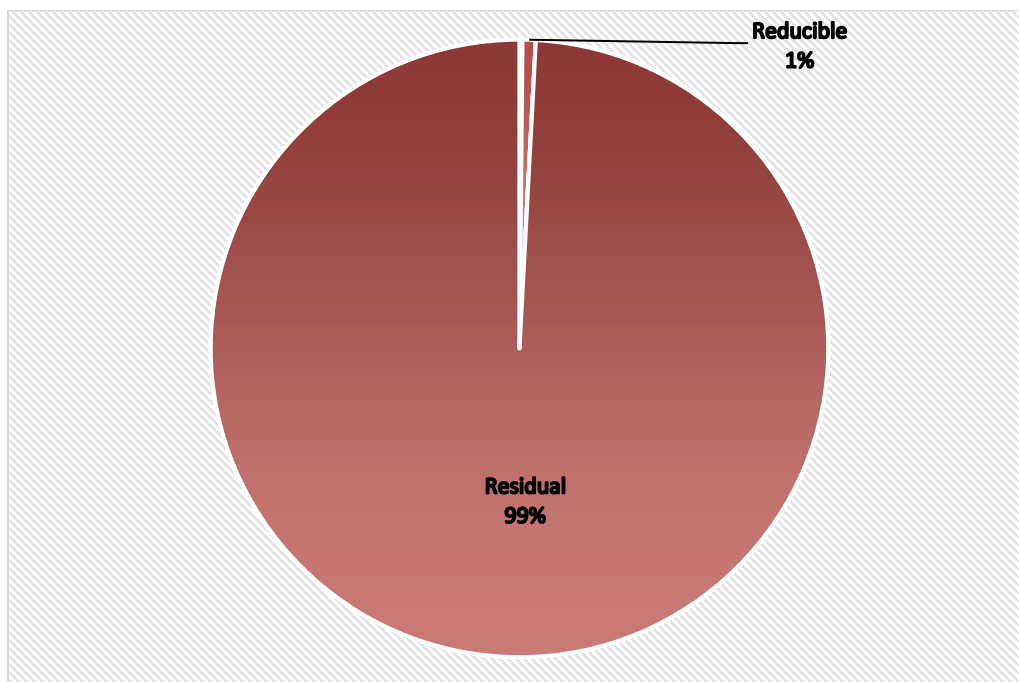
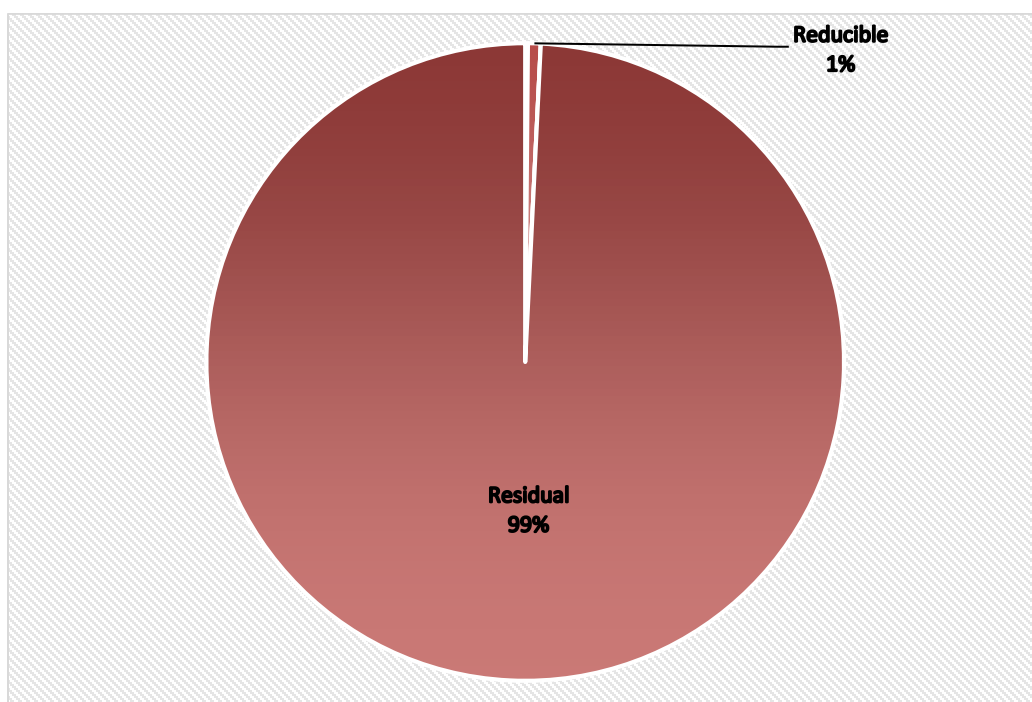


Figura 38. Gráfico del fraccionamiento del Fe en la zona 5 de la columna (altura de 25 a 50 cm). El 100% de la masa del hierro en la zona 5 es 3.1 mg.



4.3.4. As

Después de realizar la extracción secuencial se procedió a medir la concentración de arsénico en las muestras obtenidas. La concentración de cada muestra se plasma en la siguiente tabla:

Tabla 13. Concentraciones promedio de arsénico (mg/L) en cada fracción de cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	0,0170	0,0970	0,0429	0,0145	0,0024	41,4597
2 (0 - 5 cm)	0,0070	0,2277	0,0093	0,0261	0,0046	3,9054
3 (5 - 10 cm)	0,0031	0,0254	0,0081	0,0701	0,0408	0,1475
4 (10 - 25 cm)	0,0062	0,0134	0,0169	0,0623	0,0312	0,1225
5 (25 - 50 cm)	0,0049	0,0133	0,0238	0,0668	0,0312	0,0959

Al igual que los metales anteriores, se realizaron gráficos circulares del fraccionamiento del arsénico para cada zona de la columna, para ello se tomaron en cuenta las mismas consideraciones que en la realización de los demás gráficos. Estos gráficos de representan en las figuras 39, 40, 41, 42, 43 y 44.

Tabla 14. Masas de arsénico (mg) por cada gramo de roca caliza, en cada fracción en cada zona de la columna.

Fracción Zona	Soluble	Intercambiable	Carbonatos	Reducible	Oxidable	Residual
1 (aglomerados)	0,0009	0,0048	0,0021	0,0007	0,0001	2,0730
2 (0 - 5 cm)	0,0004	0,0114	0,0005	0,0013	0,0002	0,1953
3 (5 - 10 cm)	0,0002	0,0013	0,0004	0,0035	0,0020	0,0074
4 (10 - 25 cm)	0,0003	0,0007	0,0008	0,0031	0,0016	0,0061
5 (25 - 50 cm)	0,0002	0,0007	0,0012	0,0033	0,0016	0,0048

Figura 39. Gráfico del fraccionamiento del As en la zona 1 de la columna (aglomerados rojizos). El 100% de la masa del arsénico en la zona 1 es 2.0817 mg.

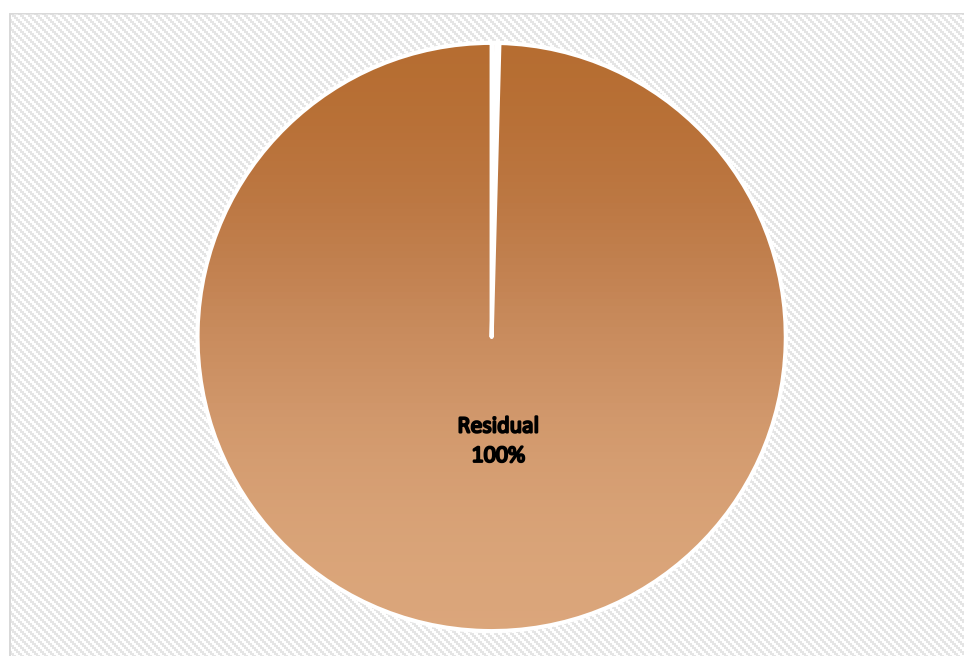


Figura 40. Gráfico del fraccionamiento del As en la zona 2 de la columna (altura de 0 a 5 cm). El 100% de la masa del arsénico en la zona 2 es 0.209 mg.

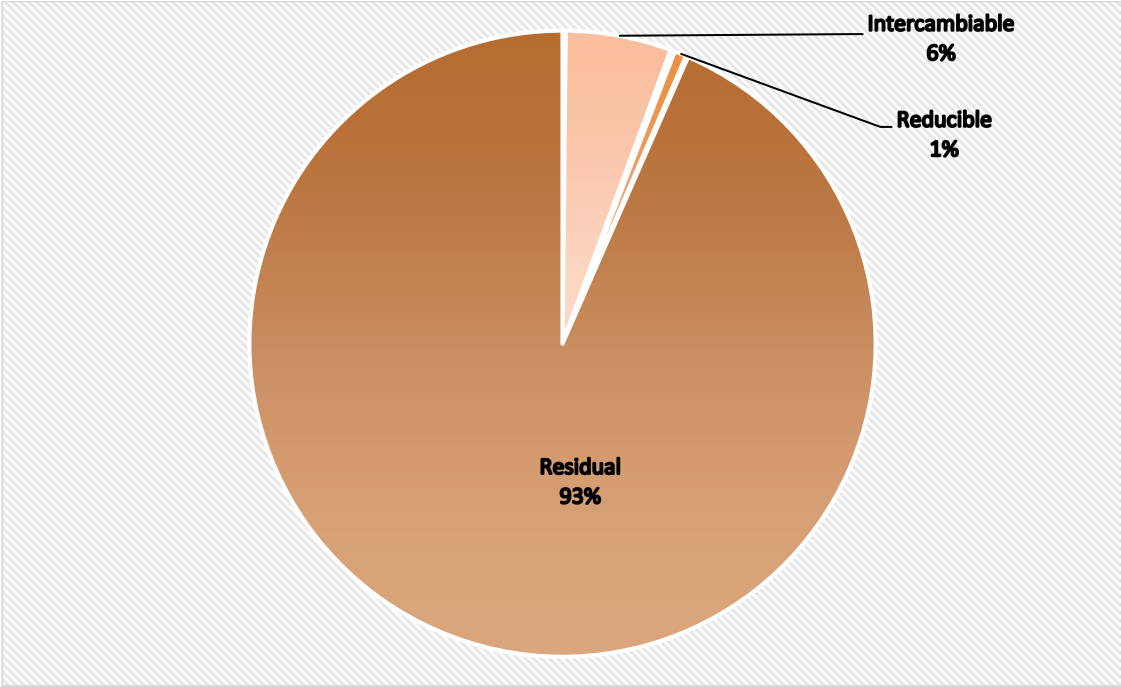


Figura 41. Gráfico del fraccionamiento del As en la zona 3 de la columna (altura de 5 a 10 cm). El 100% de la masa del arsénico en la zona 3 es 0.0148 mg.

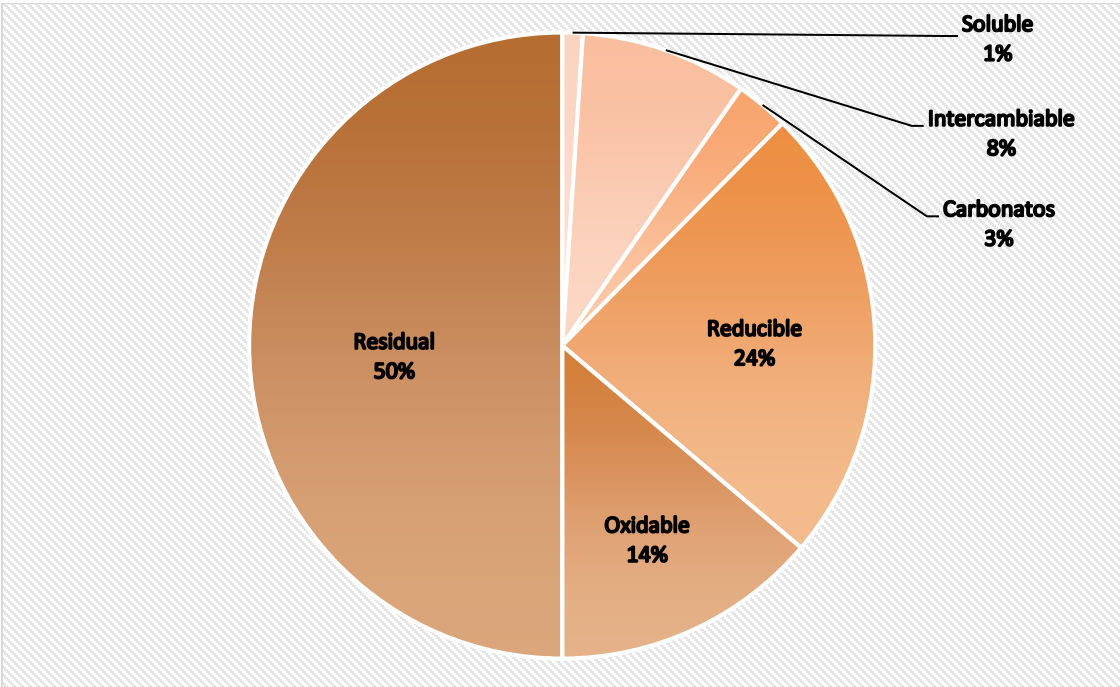


Figura 42. Gráfico del fraccionamiento del As en la zona 4 de la columna (altura de 10 a 25 cm). El 100% de la masa del arsénico en la zona 4 es 0.0126 mg.

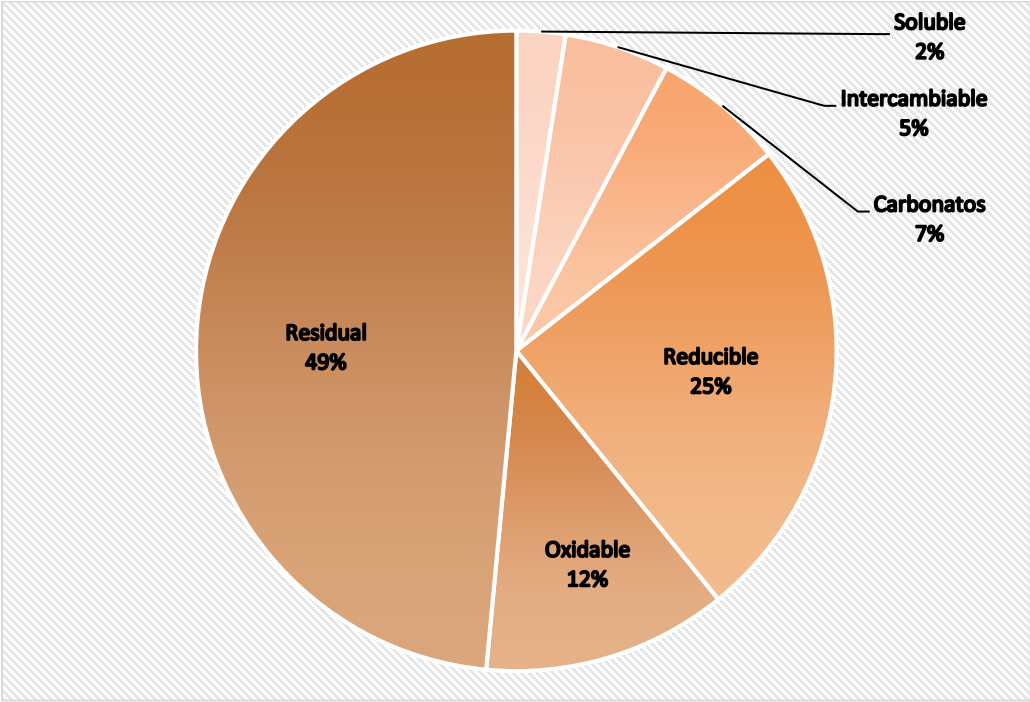
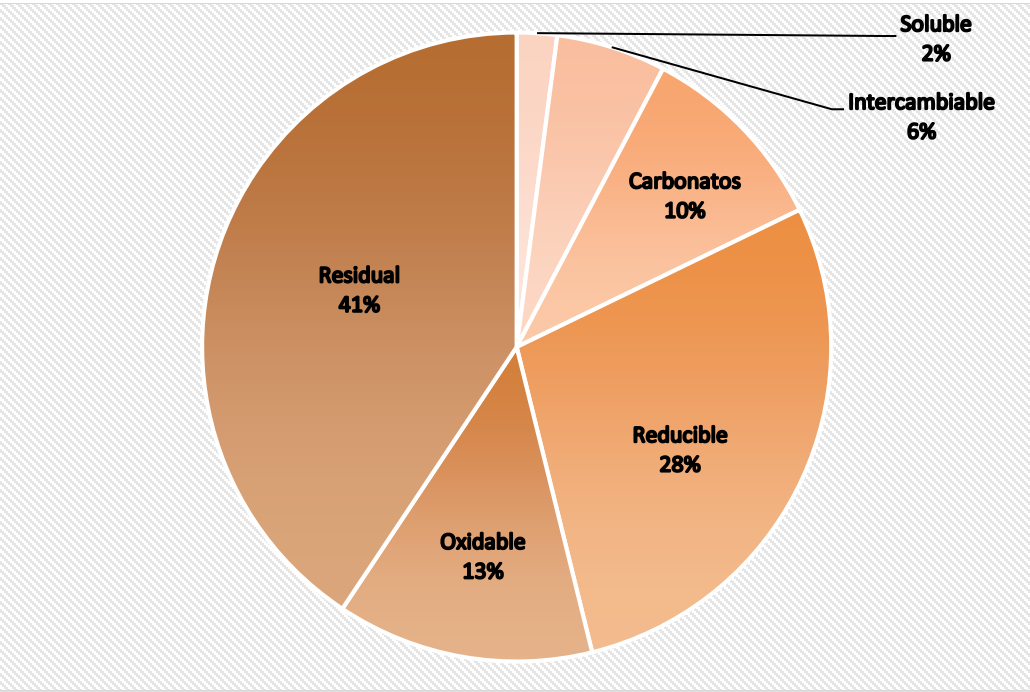


Figura 43. Gráfico del fraccionamiento del As en la zona 5 de la columna (altura de 25 a 50 cm). El 100% de la masa del arsénico en la zona 5 es 0.0118 mg.



4.4. Digestión total

Dentro del procedimiento experimental se incluyó la digestión total de las rocas calizas, con el objetivo inicial de corroborar que la masa total de cada elemento en un gramo de roca corresponde a las masas de todas las fracciones. Sin embargo, debido a un error experimental el cual consistió en no colocar un tapón de refuerzo a los tubos para la realización de la digestión a las muestras de roca para obtener las concentraciones en la fracción residual, por lo que no se cerraron bien y pudo ocurrir una pérdida de la muestra durante la digestión. Por lo tanto, el primer objetivo no se pudo cumplir y se aprovechó la digestión total para obtener las concentraciones de los elementos en la fracción residual, a partir de la diferencia entre la concentración total y la sumatoria de las concentraciones obtenidas en las demás fracciones de cada elemento en cada zona de la columna.

Asimismo se realizó la digestión a una muestra del jale minero utilizado para preparar el drenaje ácido artificial, para tener información sobre la concentración de los elementos en el jale, y a un estándar para tener un control de calidad de la digestión.

Tabla 15. Concentraciones obtenidas de cada elemento en el estándar Montana Soil (NIST) y concentración reportada, así como la concentración en el jale (en mg/kg).

Elemento	Jale	Estándar	Estándar reportado	Porcentaje de recuperación (%)
Zn	5375	5125	6952	73.7
Cd	36,5	16	21,8	73.5
Fe	78000	17000	33800	50.3
As	16602	368,5	626	58.9

Los porcentajes de recuperación en la digestión no son tan altos, por lo que se puede afirmar que la concentración obtenida de cada elemento en las rocas tratadas no es la total. Cabe mencionar que composición del jale y del estándar son muy diferentes a la de las rocas, siendo que las rocas se componen de calcita, esta se solubiliza con el agua regia y por tanto, los elementos pueden liberarse fácilmente

a diferencia del jale y del estándar, esto nos lleva a que a pesar de que los porcentajes de recuperación no son altos para el jale y el estándar, sí podrían ser altos en para las rocas. Lo anterior se podría confirmar si se realiza una digestión a un estándar de composición similar que las rocas calizas.

5. Discusión

Como se planteó en las hipótesis, los elementos se encontraron principalmente en la primera zona de la columna, que corresponde a los aglomerados rojizos. La segunda zona, correspondiente a la altura de 0 a 5 cm de la columna, fue la segunda zona con mayor cantidad de elementos y compuestos retenidos, y entre las demás zonas hubo una disminución de la masa retenida conforme se tiene una mayor altura de la columna.

Con base en esos resultados se confirma que en los procesos de remoción de los elementos son cinéticamente favorables, ya que la retención en la barrera de rocas calizas ocurre inmediatamente.

5.1. Zn

Zona 1 (aglomerados rojizos)

En esta zona, el 55% de la masa de zinc se encontró retenida en la fracción residual y el 31% en la fracción reducible, lo cual es contrario a la hipótesis planteada, ya que se esperaba que el Zn se encontrara en una fracción lábil. En el caso de la fracción residual se espera que el zinc sea parte de alguna fase mineral que haya sido generada por la formación de estructuras cristalinas, las cuales son muy estables en condiciones ácidas y frente a agentes oxidantes y reductores. Mientras que en la fracción reducible, el zinc pudo quedar retenido mediante algunas de las

formas de coprecipitación, siendo una oclusión (Figura 44) o una inclusión el fenómeno químico más probable en su retención, debido a que durante el proceso de precipitación de los óxidos e hidróxidos de hierro, suelen ocurrir este tipo de procesos si se tiene la presencia de iones semejantes en tamaño y carga, en donde el metal retenido no forma parte del compuesto pero sí queda atrapado dentro de él, lo cual ocasiona que sea difícil de remover debido a la profundidad de su localización.

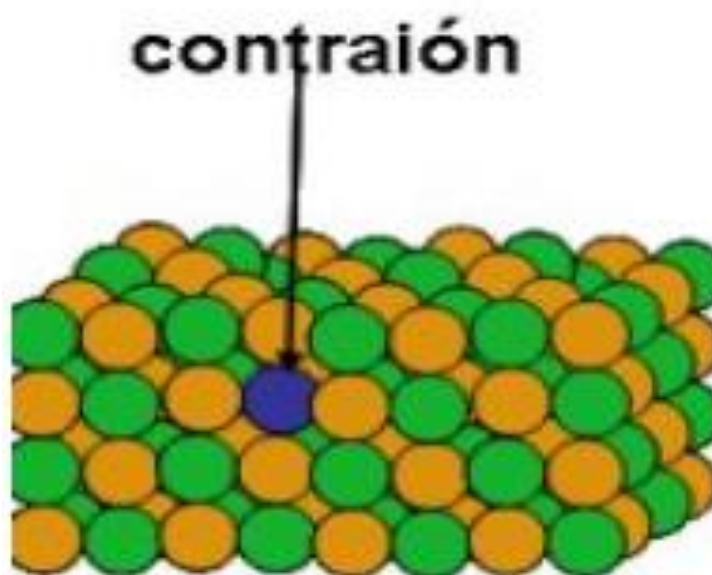


Figura 44. Esquema del fenómeno de oclusión.

El porcentaje restante de zinc retenido se encontró en las fracciones carbonatada y oxidable, las cuales sí son fracciones lábiles. La primera porque el drenaje ácido pasa constantemente a través de la barrera de rocas y el zinc retenido en las primeras zonas de la columna, puede incorporarse nuevamente por la solubilización de las rocas. La segunda porque los sulfuros en los que podría estar retenido el zinc son fácilmente oxidables en presencia de oxígeno y agua, además de que existen ciertas bacterias que favorecen la oxidación de sulfuros a sulfatos, que son mucho más solubles.

Zonas 2 y 3 (alturas de 0 a 5 cm y de 5 a 10 cm)

En estas dos zonas que corresponden a los 10 primeros cm de la columna, el zinc se encontró fraccionado entre el 43% y 45% en la fracción reducible, de 21% a 22%, en la fracción residual, en 26% en la fracción carbonatada y entre 7% y 9% en la fracción oxidable.

A diferencia de los aglomerados rojizos, en donde se pudieron formar fases minerales, en estas dos zonas (2 y 3) el zinc se encontró en mayor proporción en la fracción reducible por lo que su retención pudo deberse a los fenómenos de coprecipitación antes mencionados. También hubo aproximadamente una cuarta parte del zinc en la fracción residual, aunque no se tuvieron aglomerados como en la primera zona. Además, otra cuarta parte del zinc se encontró en la fracción carbonatada, la cual es sensible a medios ácidos y por tanto, es una fracción lábil. El principal fenómeno que pudiera haber ocurrido en la fracción carbonatada, es una adsorción del zinc sobre las rocas calizas (Como en la figura 45), por lo que bajo la solubilización de las mismas, el Zn puede volver a la fase acusa de la que provenía, ya que los equilibrios de adsorción suelen desplazarse fácilmente hacia la desorción de los elementos, en este caso del zinc. Dicha adsorción puede generarse debido a la alta porosidad de las rocas y por la atracción que tiene el zinc con los carbonatos.

La hipótesis planteada sobre la retención del zinc en una fracción lábil se cumple en estas zonas, por lo que es de esperarse que los aglomerados rojizos sean fases minerales en los que el zinc se encuentra estable.

La información sobre la labilidad de los fenómenos de sorción que se pueden llevar a cabo en la superficie de las rocas calizas, incluso de los óxidos e hidróxidos de hierro, la plantean Armienta et al. (2012). Con lo anterior se puede suponer que ocurren fenómenos de sorción en la retención de zinc, en cuanto a las fracciones carbonatada y reducible se refiere (en las cinco zonas de la columna).

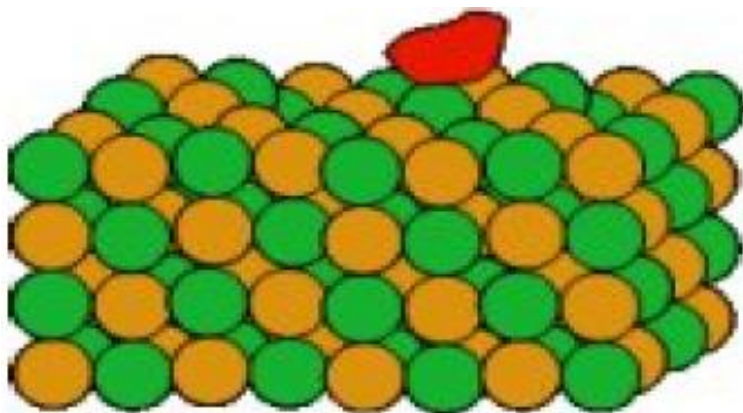


Figura 45. Esquema del fenómeno de adsorción debido a atracción electrostática.

Zonas 4 y 5 (alturas de 10 a 25 cm y de 25 a 50 cm)

Para ambas zonas de la columna, el zinc se encontró en mayor proporción en la fracción residual, sin embargo, al tratarse de las últimas zonas de la columna, la masa de los elementos es mínima y por tanto, es poco probable que se puedan generar fases minerales que formen parte de la fracción residual, por lo que el zinc estaría en alguna de las fracciones lábiles. Sin embargo, sal no ser significativa la concentración en estas dos zonas (zonas 4 y 5), no hay certeza de que el fraccionamiento sea válido.

5.2. Cd

Zona 1 (aglomerados rojizos)

En esta zona el 72% del cadmio retenido se encontró en la fracción reducible, a diferencia de la tendencia que siguieron el Zn y el Fe de encontrarse asociados a la fracción residual; esto podría deberse a que las concentraciones de Cd en las muestras obtenidas por la extracción secuencial, fueron muy bajas y por lo tanto, poco significativas para formar alguna fase mineral. En consecuencia, el Cd quedó retenido por medio de la posible coprecipitación sobre los óxidos o hidróxidos de hierro precipitados, siendo una oclusión o una inclusión la forma más probable de coprecipitación generada. El porcentaje restante de cadmio retenido en los

aglomerados se encontró en un 14% sobre la fracción residual, por lo que su pudo asociar a una de las fases minerales formadas, un 8% en la carbonatada, debido a fenómenos de adsorción y un 6% en la oxidable, asociada a sulfuros por precipitación o complejación.

Zona 2 (altura de 0 a 5 cm)

En esta zona de la columna se siguió una tendencia similar a la de la zona 1, puesto que la mayor parte del cadmio se encontró en la fracción reducible, pero en un porcentaje correspondiente al 83%, además de que en esta zona de la columna no se encontró cadmio en la fracción residual, por lo que una vez más se puede atribuir la retención de los elementos de la zona 1, a las posibles fases minerales que se formaron, ya que en esta zona no se presentaron aglomerados rojizos. El cadmio retenido restante se encontró en un 10% a la fracción carbonatada y en un 7% a la oxidable, cuyos fenómenos de retención podrían ser los mismos para cada fracción de la zona 1.

El cadmio asociado a carbonatos tendría el mismo proceso que el zinc asociado a estos que es la sorción, debido a la porosidad de la roca y a la posible atracción del cadmio con los carbonatos. Además, el cadmio se encuentra correlacionado con el zinc, dando pauta a que se pueden generar los mismos procesos de sorción (Armienta et al., 2012)

5.3. Fe

Zona 1 (aglomerados rojizos)

Dentro de las hipótesis se mencionó que el hierro se encontraría principalmente en la fracción reducible, es decir asociada a los óxidos e hidróxidos de él mismo, sin embargo, el 98% del hierro de los aglomerados rojizos, se encontró en la fracción residual, y el 2% restante en la fracción reducible, por lo que es de esperarse que los aglomerados rojizos constituyan fases minerales muy estables aún en presencia de algunos agentes reductores como la hidroxilamina.

Zona 2 (altura de 0 a 5 cm)

Para esta zona la tendencia fue idéntica, ya que el 97% del hierro retenido se encontró en la fracción residual, sin embargo, en esta zona no se presentaron aglomerados rojizos, que corresponderían a fases minerales muy estables, por lo que se puede optar por dos suposiciones, la primera opción es que los óxidos e hidróxidos de hierro precipitados tuvieron una formación cristalina, por lo que, a pesar de interactuar con la hidroxilamina (Reductor fuerte, $E^{\circ} = -3.04 \text{ V}$), no tuvieron una reducción a hierro (II), para que su movilidad fuera mayor y por ende formarían parte de la fracción reducible.

Zona 3, 4 y 5 (alturas de 5 a 10 cm, de 10 a 25 cm y de 25 a 50 cm)

En las zonas restantes de la columna, se obtuvieron masas semejantes de hierro por gramo de roca, además de que el hierro también se encontró en la fracción residual en un 99% para las tres zonas. Partiendo del hecho de que disminuye la concentración de los elementos del drenaje ácido de mina, mientras mayor distancia de la columna recorre, no se puede tener certeza de que el fraccionamiento sea válido para estas zonas, por las masas semejantes en cada una de estas.

5.4. As

Zona 1 (aglomerados)

En tendencia con Zn y Fe, el arsénico quedó retenido principalmente en la fracción residual, con la misma suposición de que se pudieron haber formado fases minerales muy estables bajo las condiciones ácidas, oxidantes y reductoras. Bajo la aseveración de que el arsénico se encontraba en un inicio como un fluorobiarseniato, es probable que se hayan generado interacciones entre este anión y los cationes metálicos, para la formación de las especies minerales de esta zona.

Cabe mencionar que a pesar de ser casi el 100%, el arsénico encontrado en la fracción residual, también se encontró arsénico en muy bajas concentraciones en

las demás fracciones. Para la fracción soluble, reducible y oxidable, la concentración liberada está por debajo del límite permisible especificada en la NOM-127-SSA1-1994, mientras que en las fracciones intercambiable y carbonatada, en el caso de la primera, la concentración de arsénico liberado es hasta 4 veces mayor que el límite permisible, en tanto que para la segunda, es hasta dos veces mayor que el límite permisible.

Zona 2 (altura de 0 a 5 cm)

En esta zona de la columna, el 93% del arsénico se encontró en la fracción residual, es decir, muy estable en su retención en la barrera de rocas calizas además el 1% fue localizado en la fracción residual, la cual también es una fracción de alta estabilidad. El 6% del arsénico restante se encontró en la fracción intercambiable, la cual es muy lábil y se presentarían problemas en la retención del arsénico por la incorporación del mismo al drenaje tratado, ya que con la cantidad de arsénico incorporada, su concentración es casi 10 veces mayor que la concentración límite permisible. El posible mecanismo de retención del arsénico en la fracción intercambiable es por medio de una adsorción o absorción sobre las rocas calizas, incluso sobre los óxidos e hidróxidos de hierro. El anión acetato podría intercambiarse por alguno de los arseniatos o arsenitos adsorbidos o absorbidos, ya que la sorción no es muy fuerte y un ión de tamaño similar y misma carga, podría ocupar los sitios en donde se encontrara retenido el arsénico.

Zona 3, 4 y 5 (altura de 5 a 10 cm, de 10 a 25 cm y de 25 a 50 cm)

El fraccionamiento en estas tres zonas fue muy parecido, predominando nuevamente el contenido arsénico en la fracción residual, pero teniendo más importancia la fracción reducible, oxidable y carbonatada, ya que las rocas del tratamiento, en contacto con alguna disolución reductora, oxidante o ácida, pueden liberar al arsénico en concentraciones poco mayores al límite permisible, lo cual generaría un problema en el tratamiento.

6. Conclusiones

Primeramente se verificó que el sistema de tratamiento basado en rocas calizas, funciona para la retención de arsénico, zinc, cadmio y hierro, considerando que hay una reducción en las concentraciones de los metales (Cd, Fe y Zn) y Arsénico reportadas en la sección de resultados, para el drenaje ácido artificial. Ya que los metales fueron removidos en más del 99%, puesto que se encontraron por debajo del límite de detección del equipo, en el drenaje tratado. Además, el arsénico se redujo en más de 250 veces, aunque la concentración después del tratamiento aún es más de 3 veces mayor que el límite permisible según la NOM-127-SSA1-1994.

El zinc, el hierro y el cadmio no vuelven a incorporarse al drenaje ácido o la concentración incorporada se encuentra por debajo del límite de detección del equipo y por ende, por debajo de los límites permisibles para dichos metales, cuando las rocas calizas interaccionan con agua desionizada o alguna disolución que contenga sales disueltas en alta concentración, lo que demuestra que los metales se encuentran estables si llegase a ocurrir una precipitación pluvial. Mientras que para arsénico, el contacto de las rocas con agua desionizada o disoluciones concentradas de sales, ocasionaría la incorporación del arsénico al drenaje ácido tratado en concentraciones por debajo del límite permisible, si fuese con agua desionizada, y en concentraciones de hasta cinco veces mayores que el límite permisible, si se trata del contacto con disoluciones concentradas de sales como acetato de sodio (1 mol/L), ya que se puede llevar a cabo un intercambio iónico entre los iones de la disolución y la especie de arsénico retenida por la posible adsorción de esta en las rocas u óxidos e hidróxidos de Fe.

En medios ácidos, los elementos (As, Cd, Fe y Zn) pueden incorporarse nuevamente al drenaje ácido tratado, ya que los posibles fenómenos de sorción (adsorción o absorción) de los elementos sobre las calizas, se rompen en valores de pH bajos, debido a la solubilización de las calizas, y por ende se liberan los elementos retenidos. Se pueden tener concentraciones de hasta tres veces por arriba del límite permisible para zinc y concentraciones de hasta 33 veces por arriba

del límite permisible para cadmio, además se pueden incorporar hierro y arsénico, con concentraciones por debajo del límite permisible para ambos.

Si las rocas utilizadas para el tratamiento, tienen contacto con agentes reductores fuertes (como la hidroxilamina), entonces el arsénico, el cadmio, el hierro y el zinc también pueden incorporarse nuevamente al drenaje tratado, puesto que la mayoría de estos elementos se encontrarían asociados a los óxidos e hidróxidos de hierro formados, y durante la precipitación de los mismos, los metales presentes tendrían una coprecipitación sobre dichos óxidos e hidróxidos, la cual es un proceso que le da estabilidad a los metales retenidos si se trata de una oclusión, debido a la profundidad que estos puedan tener sobre los óxidos e hidróxidos de hierro. Con un agente reductor fuerte como la hidroxilamina, el zinc se puede incorporar en concentraciones de hasta 9 veces más que el límite permisible. El cadmio en concentraciones 320 veces mayores que el límite permisible. El hierro se puede incorporar en concentraciones 52 veces mayores que la concentración permisible. El arsénico puede incorporarse al drenaje ácido tratado en concentraciones de hasta 3 veces mayores que el límite permisible en agua para uso y consumo humano.

Cuando las rocas se encuentran en presencia de un agente oxidante fuerte como el peróxido de hidrógeno, los metales (Cd, Fe y Zn) y el arsénico pueden incorporarse al drenaje ácido tratado, considerando a los sulfuros como la especie en la que pueden estar retenidos los elementos, ya que dentro del sistema de rocas calizas no habría forma de tener materia orgánica que proporcionara sustancias húmicas, por ejemplo, para la retención de los mismos. Estos sulfuros de metales podrían encontrarse precipitados o coprecipitados sobre las rocas o los óxidos e hidróxidos de hierro, por lo que se podrían incorporar al agua tratada fácilmente, considerando que el oxígeno del aire es un agente oxidante y que los mismos metales también lo son. En el caso de zinc, las concentraciones que pueden incorporarse se encontrarían unas décimas arriba del límite permisible para zinc. Para el cadmio, las concentraciones que se pueden incorporar al drenaje ácido tratado son hasta 26 veces mayores que el límite permisible. El arsénico podría incorporarse al agua en

concentraciones de hasta dos veces más que el límite permisible. El hierro no se incorpora al drenaje ácido tratado o las concentraciones incorporadas son muy bajas, tal que se encuentran por debajo del límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica.

Cabe mencionar que los elementos, sólo pueden incorporarse nuevamente al drenaje ácido tratado en las condiciones especificadas. Si el volumen de drenaje ácido de mina artificial fuera mayor, en un principio se obtendrían los mismos resultados para el fraccionamiento, al menos en las primeras dos zonas de la columna, sin embargo, no se tiene certeza de dicho postulado. También es de relevancia indicar que debido a las altas concentraciones de hierro en el drenaje ácido de mina artificial, las fracciones predominantes fueron la residual y la reducible, por lo que el sistema de rocas calizas utilizado es eficiente para drenajes ácidos con altas concentraciones de hierro, pues si las concentraciones de este fueran menores, es probable que el fraccionamiento de los elementos ocurriría de diferente forma y estos se encontrarían en fracciones lábiles, por lo que el sistema de rocas resultaría ineficiente. Así mismo, si las concentraciones de hierro en los drenajes ácidos fueran aún más altas, entonces sería probable que la fracción predominante fuera la residual y por tanto, el sistema funcionaría de forma óptima, pues el sistema calizo en conjunto los óxidos e hidróxidos de hierro precipitados, conformarían una alternativa eficaz para el tratamiento del drenaje ácido de mina, aunque con el posible problema de presentarse un taponamiento debido a los aglomerados formados, ya que impedirían el flujo del drenaje ácido a través de las rocas.

Para la complementación de este trabajo, se puede realizar un estudio de difracción de rayos x y así se corroboraría que hay fases minerales formadas que retienen al arsénico, el hierro, el cadmio y el zinc, y los mantienen estables en la barrera de rocas calizas. También pueden realizarse estudios similares a este con drenajes ácidos de diferentes condiciones fisicoquímicas, para corroborar o proponer los mecanismos de remoción con drenajes que contengan otros elementos y en diferentes concentraciones.

7. Bibliografía

1. ADDENDUM TO THE TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences Atlanta, GA 30329-4027. February 2016.
2. Anju M., Banerjee D.K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. School of Environmental Sciences, Jawaharlal Nehru University, New Delhi 110 067, India. *Chemosphere* 78 (2010) 1393–1402.
3. Armienta M.A. Cruz O. Sources, distribution and fate of arsenic along the Tolimân River, Zimapân, Mexico. *Hydro-ecology: Linking Hydrology and Aquatic Ecology*^ (Proceedings of Workshop HW2 held at Birmingham. UK. July 1999). IAHS Publ. no. 266. 2001.
4. Armienta M.A., Rodriguez R., Villaseñor G., Cenicerros N. Cruz O., Aguayo A. Contaminación del agua subterránea por arsénico en Zimapán, Hidalgo. Necesidad de una solución integral. 329-334.
5. Azpeita Caballero Andrés y Moreno Tovar Raúl. Minerales de los distritos mineros metálicos Zimapán, Pachuca. Real del Monto, Molango y su aplicación didáctica. Tesis que para obtener el título de ingeniero minero metalúrgico. 2007.
6. Barrie Johnson D., Halberg K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. School of Biological Sciences, University of Wales, Bangor LL57 2UW, UK. *Science of the Total Environment* 338 (2005) 3– 14.
7. Bempah Crentsil Kofi, Anthony Ewusi, Solomon Obiri-Yeboah, Stephen Boahen Asabere, Francis Mensah, Juliana Boateng, Hans-Jürgen Voigt. Distribution of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings dams at Obuasi Municipality of Ghana. *American Journal of Engineering Research (AJER)* e-ISSN : 2320-0847 p-ISSN : 2320-0936 Volume-02, Issue-05, pp-61-70.
8. Blowes David W., Ptacek Carol J., Benner Shawn G, McRae Che W.T., Bennett Timothy A., Puls Robert W. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, N2L 3G1. National Risk Management Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, R.S. Kerr. Laboratory, P.O. Box 1198, Ada, OK 74820, USA. *Journal of Contaminant Hydrology* 45 2000. 123–137.
9. CARABALLO MONGE MANUEL A., FRANCISCO MACÍAS SUÁREZ, TOBIAS S. RÖTTING, JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN, CARLOS AYORA IBÁÑEZ. Funcionamiento Geoquímico de un Sistema Calizo de Tratamiento Pasivo de Aguas Ácidas de Mina (Faja Pirítica Ibérica, Huelva). *macla* nº 9. septiembre '08 revista de la sociedad española de mineralogía.

10. Compañía Minera de Beneficiadora Purísima S. de R.L. Zimapán, Hgo. 2009.
11. Dueñas C. G. Generación de drenaje ácido. Fundación Chile, movemos la frontera de lo posible. Programa de Medio Ambiente. Iquique, 30 de septiembre, 2010.
12. Enciclopedia de los Municipios y delegaciones de México. Estado de Hidalgo. Zimapán.
<http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM13hidalgo/municipios/13084a.html>
13. Enciclopedia de los Municipios y delegaciones de México. Estado de Hidalgo. Zimapán. Figura del mapa de Zimapán.
<http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM13hidalgo/municipios/13084a.html>.
14. INEGI. La minería en México. 1993, 1996, 1998 y 1999.
15. Labastida I. y Armienta M.A. Evaluación de un sistema basado en rocas calizas, para el tratar el drenaje ácido de mina en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. 2014. Tesis que para optar por el grado de doctor en ciencias.
16. Labastida, M.A. Armienta, R.H. Lara-Castro, A. Aguayo, O. Cruz, N. Ceniceros. Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico. Journal of Hazardous Materials 262 (2013) 1187– 1195.
17. Larios Raquel, Rodolfo Fernández-Martínez, Rodrigo Álvarez, Isabel Rucandio. Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. Science of the Total Environment 431 (2012) 426–435.
18. Lillo Javier. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente (Textos y cursos on-line).
19. López Julián y J. M. Mandado Collado. EXTRACCIONES QUIMICAS SECUENCIALES DE METALES PESADOS. Estudios Geol., 58: 133-144 (2002). APLICACION EN CIENCIAS GEOLOGICAS
20. Martínez Luis Dante y Gasquez José Antonio. DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS: DIFERENTES TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS. 2005. IIº Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea; IVº Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25 al 28 de octubre de 2005.
21. Méndez M. and Armienta M. A. Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico. Geofísica Internacional (2003), Vol. 42, Num. 1, pp. 131-140.
22. Morin K.A. and N.M. Hutt. COMPARISONS OF AMD PREDICTIONS WITH HISTORICAL RECORDS. A comparison AMD predictions with historical records. IN: R.W. McLean and L.C. Bell., eds., Proceedings of the Workshop on Acid Mine Drainage, 15-18 July, Darwin, Northern Territory, Australia, Australian Centre for Minesite Rehabilitation Research, p. 33-44.
23. Mossop Katherine F., Davidson Christine M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of

- copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, 295 Cathedral Street, Glasgow G1 1XL, UK. *Analytica Chimica Acta* 478 (2003) 111–118.
24. Muhammad Babar Javed, Gary Kachanoski¹, Tariq Siddique. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. *Analytica Chimica Acta* 787 (2013) 102– 110.
 25. NORMA Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización de preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.. 2004.
 26. Particulate Trace Metals. 844 *ANALYTICAL CHEMISTRY*, VOL. 51, NO. 7, JUNE 1979.
 27. SARIEGO, Juan Luis et al. La industria paraestatal en México. El Estado y la minería mexicana. Política, trabajo y sociedad durante el siglo XX. México: Fondo de Cultura Económica, SEMIP, 1988.
 28. Skoog A, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ta edición, Cengage Learning, México, 2008.
 29. Skousen Jeffrey G. A BRIEF OVERVIEW OF CONTROL AND TREATMENT TECHNOLOGIES FOR ACID MINE DRAIANGE.
 30. Sosa Isalas A. S. y Armienta M.A. Estimación de la movilidad ambiental del As, Fe, Pb y Zn mediante una extracción secuencial en sedimentos del río Tajamar, Argentina. Tesis que para obtener el título de ingeniero químico. 2013.
 31. Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water. Designation: D 3987 – 85 (Reapproved 2004).
 32. Stumm W. and Morgan J. J. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 1988. New York: Wiley-Interscience, 1970. 583 p. Harvard University, Cambridge, MA and California Institute of Technology, Pasadena, CA.
 33. Tessier A. P. Campbell, and M. Bisson. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of
 34. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. September 2012.
 35. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR LEAD. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. August 2007
 36. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ZINC. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. August 2005
 37. Unidad de Bioquímica Analítica (CIN) 2009. MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS DE ANÁLISIS QUÍMICO.